

**Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ induzierte Reaktionen
von 10-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-Octalon und Photochemie
von Bicyclischen 1,3-Dienen**

**Réactions induites par excitation spécifique
 $\pi \rightarrow \pi^*$ de la $\Delta^{1,9}$ -Benzyle-10-Octalone-2 et
photochimie des dienes 1,3 bicycliques**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

RAUL MARIACA DALENCE

de

La Paz - Bolivie

THÈSE N° 1878

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1978

**Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ induzierte Reaktionen
von 10-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-Octalon und Photochemie
von Bicyclischen 1,3-Dienen**

**Réactions induites par excitation spécifique
 $\pi \rightarrow \pi^*$ de la $\Delta^{1,9}$ -Benzyle-10-Octalone-2 et
photochimie des dienes 1,3 bicycliques**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

RAUL MARIACA DALENCE

de

La Paz - Bolivie

THÈSE N° 1878

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1978

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs K. Schaffner, professeur (Institut Max-Planck-Mühlheim) et P. Müller, professeur assistant (Dpt. de chimie organique-Genève) codirecteurs de thèse et A.M. Braun, docteur ès sciences (EPF Lausanne) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 18 juillet 1978

Thèse No 1733

Le doyen:

Bernard Levrat



Der experimentelle Teil der vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1972 bis Mai 1977 im Institut für Organische Chemie der Universität Genf durchgeführt.

Herrn Professor Dr. K. Schaffner unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine Unterstützung und seine grosszügige Hilfe herzlich danken.

Ich danke Herrn Professor Dr. P. Müller und Herrn Dr. A.M. Braun, die sich bereit erklärt haben, als Mitglieder der Jury de thèse teilzunehmen.

Ich danke auch Herrn Dr. P. Margaretha für die anregenden Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft.

An dieser Stelle sei auch Herrn F. Passini für seine freundschaftliche Hilfe gedankt.

A CHRISTIANE

A MON PERE ET A LA MEMOIRE DE MA MERE

"Que la lumière soit!"

Et la lumière fut.

Genèse 1,3

"La lumière du soleil qui arrive sur la terre possède
une énergie de 100 Kcal par centimètre carré et par jour"



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

1.	PROBLEMSTELLUNG	1
1.1	Vergleich des photochemischen Verhaltens von α,β -ungesättigten Ketonen und konjugierten Dienen.....	1
1.2	Reaktionen aus dem zweiten angeregten Singlettzustand.....	7
1.2.1	S_2 -Reaktionen von Thioketonen.....	9
1.2.2	S_2 -Reaktionen von α,β -ungesättigten Ketonen.....	13
1.2.2.1	Die 1,3-Alkylwanderung in S_2 -angeregten ungesättigten Ketonen.....	20
2.	EIGENE ARBEITEN.....	32
2.1	Zur Photochemie der Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	32
2.1.1	Herstellung der Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	32
2.1.2	Bestrahlung der Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	36
2.2	Zur Photochemie der Benzyloctalone <u>87</u> , <u>87-d₅</u> und <u>115</u> und <u>115</u>	40
2.2.1	Herstellung der Benzyloctalone <u>87</u> , <u>87-d₅</u> und <u>115</u>	40
2.2.2	Bestrahlung der Benzyloctalone <u>87</u> , <u>87-d₅</u> und <u>115</u>	42
2.3	Diskussion der photochemischen Resultate und weitere experimentelle Versuche.....	54
2.3.1	Vergleich der Photoreaktivität der Dimethoxymethylcyclohexenone <u>54</u> und <u>59</u> und der entsprechenden Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	54
2.3.2	Die Doppelbindungsverschiebung <u>87</u> $\rightarrow$ <u>91</u>	57
2.3.3	Die spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Umlagerungen <u>87</u> $\rightarrow$ <u>88</u> und <u>115</u> $\rightarrow$ <u>117</u>	59
2.4	Versuche zur stereoselektiven Synthese von 10-(1'R* oder S*)-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalonen.....	65
2.4.1	Herstellung und Photolyse der Acetate (R*)- und (S*)- <u>143</u>	70

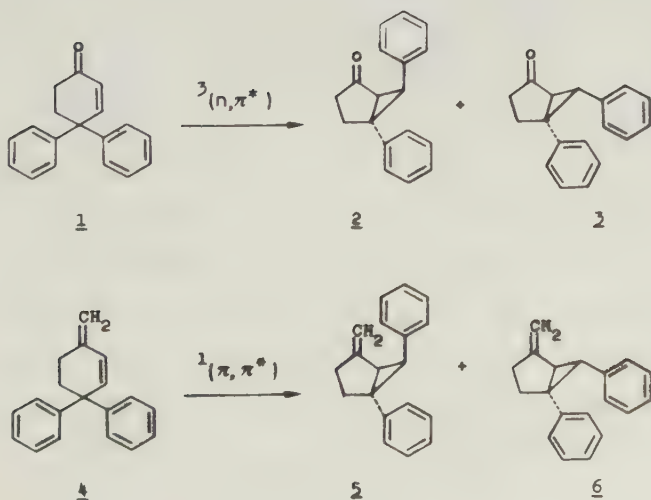
2.5	Sensibilisierte Bestrahlung von <u>88</u>	72
2.6	Sensibilisierte Bestrahlung von <u>117</u>	75
3.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	80
3.1	Allgemeines.....	80
3.2	Herstellung der Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	83
3.2.1	Bestrahlung der Diene <u>99</u> , <u>100</u> , <u>101</u> und <u>102</u>	87
3.3	Herstellung der Benzyloctalone <u>87</u> , <u>87-d₅</u> und <u>115</u>	90
3.3.1	Bestrahlung der Benzyloctalone <u>87</u> , <u>87-d₅</u> und <u>115</u>	93
3.4	Direkte und sensibilisierte Bestrahlungen von <u>88</u> und <u>117</u>	100
3.4.1	Strukturaufklärung von <u>117</u>	101
3.5	Stereoselektive Synthese der 10-Acetoxyphenyl-1- methyloctalone (R*)- <u>143</u> und (S*)- <u>143</u>	103
3.5.1	Photolyse der Acetate (R*)- und (S*)- <u>143</u>	111
3.6	Synthese der Mesylate (R*)- und (S*)- <u>135</u>	112
3.6.1	Versuche der Reduktion von (R*)- und (S*)- <u>135</u>	113
3.6.2	Synthese der Mesylate (R*)- oder (S*)- <u>139</u>	114
3.6.3	Versuch der Reduktion von (R*)- und (S*)- <u>139</u>	115
3.7	Bestimmung der Quantenausbeuten.....	116
4.	ZUSAMMENFASSUNG.....	117
4.1	RESUME.....	119
5.	LITERATURVERZEICHNIS.....	121

1. PROBLEMSTELLUNG

1.1 Vergleich des photochemischen Verhaltens von α,β -ungesättigten Ketonen und konjugierten Dienen

Der photochemische Verhaltensvergleich zwischen α,β -ungesättigten Cyclohexenonen und ihren analogen Dienen ist von Zimmerman et al. ⁽¹⁾ an folgenden Beispielen untersucht worden:

Schema 1

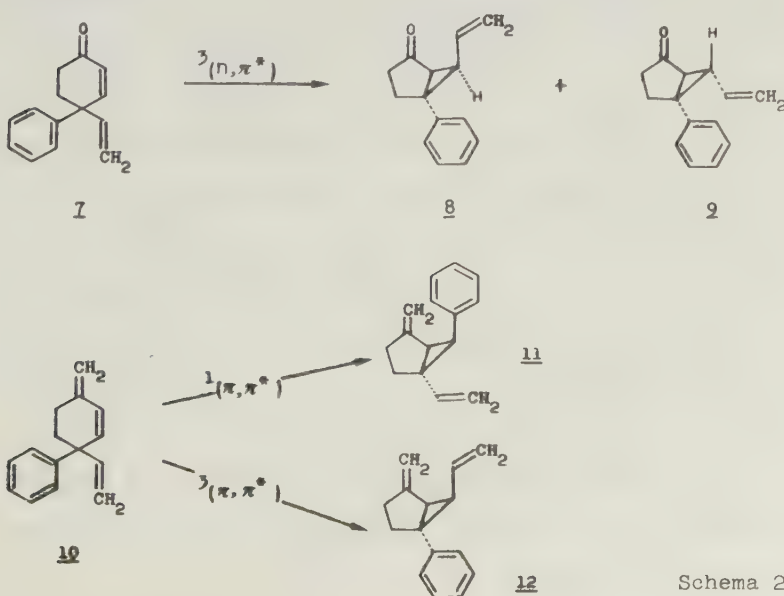


Dabei kann man folgendes feststellen:

a) Die Photoreaktionen der beiden Verbindungsklassen erfolgen aus Anregungszuständen mit unterschiedlicher Elektronenkonfiguration und Spinmultiplizität: das Enon 1 reagiert aus dem n, π^* -Zustand, dem Dien 4 aber, welches über keine freien Elektronenpaare verfügt, stehen nur π, π^* -Anregungszustände zur Verfügung. Das Enon 1 reagiert ferner aus dem n, π^* -Triplettzustand, das Dien dagegen aus dem Singlettzustand. Der reaktive Triplettzustand des Ketons wurde durch Sensibilisierung mit Propiophenon ($E_T = 74$ Kcal/Mol) sowie durch Reaktionslöschung mit 1,3-Dienen und Naphtalin nachgewiesen. Die Phosphoreszenz von 1 ist charakteristisch für die n, π^* -Konfiguration des energetisch tiefstliegenden Triplett~~s~~. Das Dien 4 reagierte andererseits nur unter direkter Bestrahlung aus dem Singlettzustand. Es zeigte keine Triplettreaktivität bei der Sensibilisierung mit Benzophenon ($E_T = 68$ Kcal/Mol) und Chlorbenzol ($E_T = 82$ Kcal/Mol). Der Nachweis für die **stattfindende** Energieübertragung wurde im ersten Fall durch Löschung der Benzpinakolbildung erbracht, wobei das Dien 80% der Reaktion zu unterbinden vermochte. Das Ausbleiben einer Triplettreaktion wird mit der Energieabfuhr durch Rotation der exocyclischen Methylengruppe erklärt. Dieses Phänomen ist als "free-rotor" Effekt allgemein bekannt. (1)

b) Die Reaktion verläuft in beiden Fällen überwiegend unter Inversion der Konfiguration am C_4 -Atom und Bildung der trans-Produkte (2 bzw. 5). Beide Reaktionen zeigen also einen ähnlichen Reaktionsverlauf trotz der unterschiedlichen Anregungszustände. Der von Zimmerman postulierte Mechanismus ist denn auch für beide Reaktionen gleich und beruht in beiden Fällen hauptsächlich auf einer Wechselwirkung der Phenylgruppe mit der cyclischen Doppelbindung. Die Rolle der Ketogruppe in 1 scheint sich auf die Begünstigung der Singlett-Triplett-Umwandlung zu beschränken. Das Ausbleiben der Spinumkehr - ein allgemeines Charakteristikum von Olefinen - übt keinen Effekt auf die **Struktur der Produkte**.

Von Swenton et al. ⁽²⁾ wurden ferner folgende Beispiele untersucht:



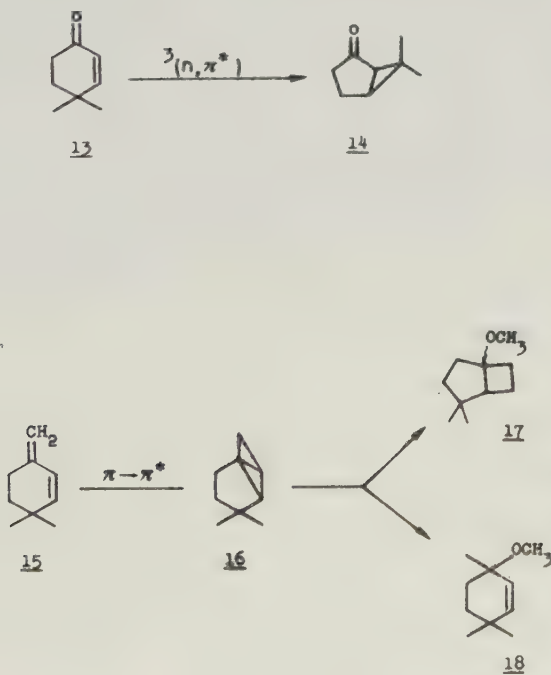
Schema 2

Das Enon 7 gibt überwiegend 8, nebst wenig 9 und erfolgt wiederum aus dem π, π^* -Triplet. Die Umlagerung von 10 hingegen kann sowohl im Singlett- als auch im Tripletzustand eintreten. Die Sensibilisierung von 10 mit 2-Acetonaphthon ($E_T = 59$ Kcal/Mol) führte unter 1,2-Vinylwanderung zum Produkt 12. Bei der direkten Bestrahlung erfolgte dagegen aus dem π, π^* -Singlettzustand eine 1,2-Wanderung der Phenylgruppe und Ausbildung von 11. Diese Befunde sind wie folgt rationalisiert worden:

Im Tripletzustand ist die Anregungsenergie im Dien-Chromophor lokalisiert; E_T (Dien) = 60 Kcal/Mol; E_T (Olefin) = 75 Kcal/Mol; E_T (Phenyl) = 84 Kcal/Mol. Die energiegunstigste Reaktion folgt daher der durch die Dien-Vinyl-Wechselwirkung eingeleiteten Di- π -methan-Route. Im Singlettzustand hingegen ist die Anregungsenergie in der Phenylgruppe lokalisiert; E_S (Phenyl) = 108 Kcal/Mol; E_S (Dien) = 124 Kcal/Mol; E_S (Olefin) = 140 Kcal/Mol. Hier ist somit die Dien-Phenyl-Wechselwirkung energetisch begünstigt. Die bevorzugte Lokalisierung der Singlett-Anregungsenergie in der Phenylgruppe hat zur Konsequenz, dass die "free-rotor" Desaktivierung des Dienchromophors keine allzu grosse Rolle spielen kann. Der Singlettzustand ist deshalb besser zur Umlagerung prädestiniert und hat eine höhere Quantenausbeute als der Tripletzustand. Es gibt heute allerdings mehrere andere Beispiele ^{(3) (4)}, in welchen die Triplet-Desaktivierung durch den "free-rotor" Effekt keine grosse Rolle spielen kann.

Die Ähnlichkeiten im photochemischen Reaktionsverhalten von Cyclohexenonen und deren Methylen-Analoga bleibt aber auf solche Verbindungen beschränkt, die eine Di- π -methan-Teilstruktur im Sinne von 1/4 und 7/10 aufweisen. Dies gilt zumindest für den Vergleich dieser beiden Verbindungspaare mit den 4,4-Dimethylderivaten 13 und 15, welche von Chapman ⁽⁵⁾ bzw. Dauben ⁽⁶⁾ untersucht worden sind.

Schema 3



Das Keton 13 bildet aus dem Triplettzustand das Bicyclo-[3.1.0]hexanon 14 in einer für 4,4-dialkylierte Cyclohexenone charakteristischen Gerüstumlagerung. Triplett-Sensibilisierungsversuche mit dem Dien 15 ergaben keine analogen Produkte und man erhielt nur Polymere. Die direkte Bestrahlung in Hexan lieferte ebenfalls nur Polymere, während in Methanol Addukte (17+18) resultierten, die sich offenbar aus der Anlagerung des Lösungsmittels an das intermediär gebildete Bicyclobutan (16) ergeben. In unserem Laboratorium fand nun Gloor ⁽⁷⁻¹⁰⁾ in γ -Dimethoxy-methylcyclohexenonen eine Verbindungsklasse, die spezifisch aus dem zweiten Singlettzustand neue Reaktionen eingehen, welche somit die π, π^* -Singlettkonfigurationen erfordern und damit aus dem tiefstliegenden n, π^* -Singlett- sowie den n, π^* - und π, π^* -Triplettzuständen nicht zugänglich sind. Solche Reaktionen werden spezifisch π, π^* -induzierte Reaktionen genannt.

Es stellte sich nun die Frage, ob die zu diesen γ -Dimethoxymethylcyclohexenonen analogen Diene ein vergleichbares photochemisches Verhalten zeigen würden, wie dies für die allerdings völlig andersgearteten Systeme 1/4 und 7/10 der Fall ist. Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit dieser Problemstellung.

1.2 Reaktionen aus dem zweiten angeregten Singlett-Zustand

In vielen Teilen der Photochemie und Emissionsspektroskopie organischer Moleküle hat sich die sogenannte **Kasha-Regel** bewährt. Sie besagt, dass sich ein Molekül nach der elektronischen Anregung erst auf dem energetisch tiefstliegenden Anregungsniveau einer gegebenen Spinmultiplizität vibratorisch äquilibriert, bevor physikalische (z.B. Emission) oder photochemische **Desaktivierungen** einsetzen. Das in der Figur 1 für ein beliebiges Molekül dargestellte Jablonski-Schema illustriert diese für die Mehrheit der bekannten Fälle gültige Regel. Die von der Anregungswellenlänge bestimmte elektronische Energie wird durch vibratorische Relaxation, "internal conversion" (u.a. via "intersystem crossing") zum Teil und in schrittweiser Folge in Form thermischer Energie an die Umgebung **abgegeben**. Lichtemissionen und Photoreaktionen werden somit bevorzugt aus dem S_1 - und/oder dem T_1 -Zustand erfolgen. Diese Regel wird nun allerdings in vielen Fällen insofern durchbrochen, als solche Prozesse auch in Konkurrenz zu den physikalischen Energieabbauschritten auch aus höheren Energiezuständen erfolgen können. Als "klassisches" Beispiel kann dafür die Fluoreszenz des Azulens aus dem S_2 -Zustand gelten. Als Grund für diese Emission aus dem S_2 -Zustand ist die relative grosse Energie-

differenz S_2-S_1 von ungefähr 40 Kcal/Mol vorgeschlagen worden ("energy gap law"). Die "internal conversion" $S_2 \rightarrow S_1$ wird mit steigender Energiedifferenz weniger effizient,

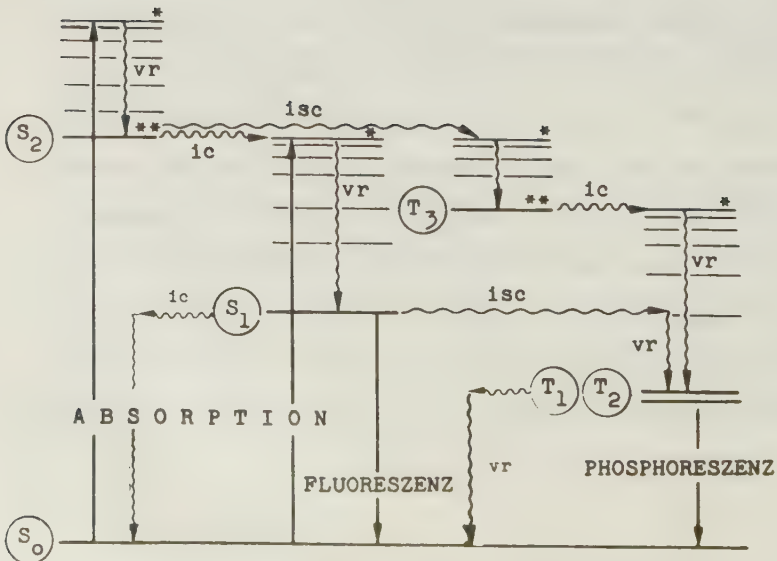
Fig. 1

Verallgemeinertes Jablonski Diagramm

~~~~~ ic = "internal conversion"  
~~~~~ isc = "intersystem crossing"  
~~~~~ vr = vibratorische Relaxation

Mögliche höhere Reaktiv-Anregungszustände:

- \* = höhere vibratorische Anregungszustände
- \*\* = thermisch äquilibrierte höhere Anregungszustände

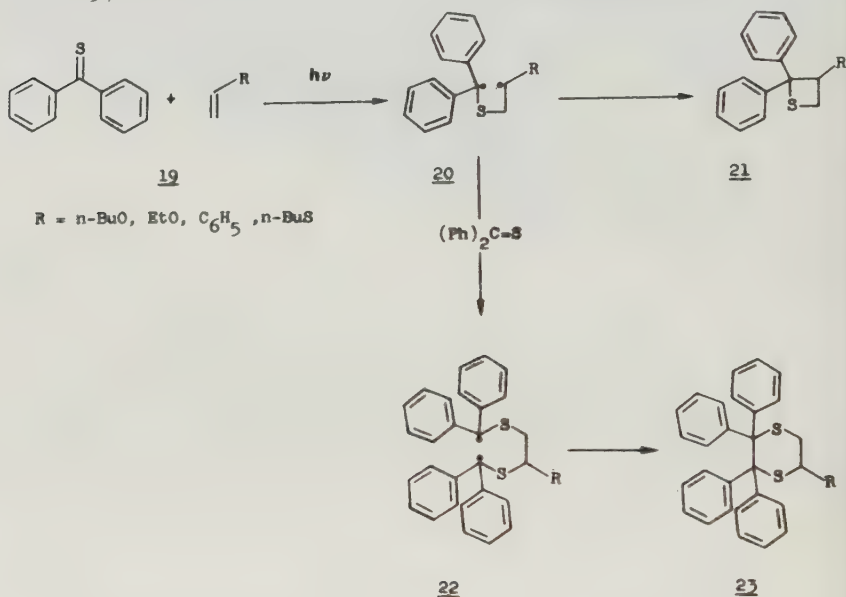


sodass Konkurrenzprozesse, wie hier die  $S_2$ -Fluoreszenz, Bedeutung erlangen können.

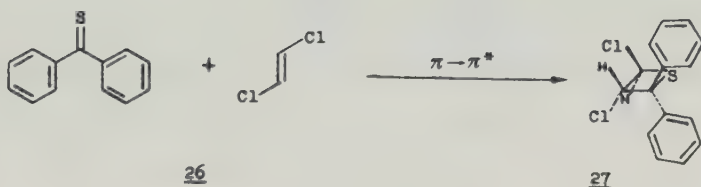
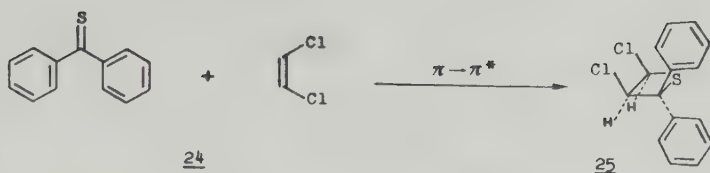
### 1.2.1 $S_2$ -Reaktionen von Thioketonen

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Thioketonen <sup>(11)</sup> vor, welche in den letzten Jahren ebenso wie  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone auch deshalb vermehrt Interesse gefunden haben, weil diese Verbindungen zusätzlich Wellenlängen-spezifische Photoreaktionen aus höheren Anregungszuständen eingehen können. Das Thiobenzophenon z.B. zeigt im UV-Bereich zwei Absorptionsmaxima bei 315 und 395 nm, welche den  $S_2$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )- bzw.  $S_1$  ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergängen zuzuordnen sind. Auch hier ist die Energiedifferenz zwischen beiden Singlettzuständen in der Grössenordnung von derjenigen des Azulens, und die Fluoreszenz erfolgt ausschliesslich aus dem  $S_2$ -Zustand mit einer Lebensdauer von  $10^{-11}$  sec. Im Unterschied zum aromatischen Kohlenwasserstoff unterscheiden sich die beiden Singletts aber auch hinsichtlich der elektronischen Konfiguration ( $n, \pi^*$  im  $S_1$  und  $\pi, \pi^*$  im  $S_2$ ). Die photochemische Cycloaddition von Thiobenzophenon an elektronenreiche Olefine führt je nach der Olefinstruktur entweder zu Thioethanen oder zu 1,4-Dithianen. <sup>(12)</sup> Diese Reaktionen erfolgen unabhängig von der Anregungswellenlänge und der reaktive Zustand scheint in jedem Fall das  $n, \pi^*$ -Triplett zu sein. So erfolgt die Olefinaddition unter Aequilibrierung

der ursprünglich vorgegebenen Konfiguration der Doppelbindung, sodass die Reaktion über eine biradikalische Zwischenstufe ablaufen dürfte (vgl. 19→20→21, 19→20→22→23).



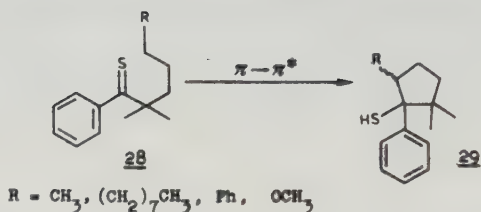
Andererseits resultiert eine ausschliessliche und stereospezifische Addition zu Thiethanen, wenn elektronenarme Olefine und selektive  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung verwendet werden. Eine Retention der olefinischen Konfiguration wird zudem auch am zurückgewonnenen Ausgangsmaterial nach unvollständigem Umsatz beobachtet. Hier scheint somit die Reaktion über einen Komplex zu verlaufen, in welchem das  $\pi \rightarrow \pi^*$ -angeregte Thiobenzophenon als nucleophiler Partner in einem Schritt anlagert (vgl. 24→25 und 26→27).



Ferner konnte gezeigt werden, <sup>(13)</sup> dass auch Aralkylthio-  
ketone spezifische Reaktionen aus dem  $S_2(\pi, \pi^*)$ -Zustand ein-  
gehen können. Es handelt sich dabei um Cycloadditionen,  
welche durch intramolekulare Wasserstoffabstraktionen aus  
den  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Stellungen ausgelöst werden. So liefert  
z.B. 28 bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung das Cyclopentanthiol 29 unter  
interner  $\delta$ -Wasserstoffübertragung an den Schwefel. Die  
Singlett-Multiplizität des reaktiven Zustandes wurde hier  
einerseits durch Reaktionslöschung mit Biacetyl bewiesen,  
und andererseits durch das Ausbleiben einer Sensibilisierung  
mit Benzophenon u.a.m.

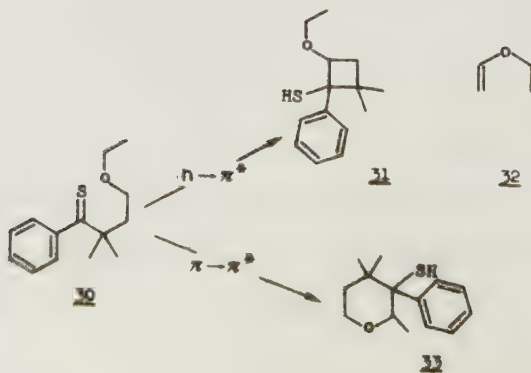
Die Cyclisation zu Cyclobutanthiolen unter  $\gamma$ -Wasserstoffab-  
straktion erfolgt in Verbindungen mit einem chiralen  $\gamma$ -Koh-  
lenstoffatom unter Racemisierung, wenn das Thion  $n \rightarrow \pi^*$ -ange-  
regt wird, während im kurzwelligen Bereich der Cyclisations-  
prozess unter sterischer Retention erfolgt und somit im  
Gegensatz zum ersten Fall kein, sterisch äquilibrierendes,  
Biradikal zwischengeschaltet sein kann.

Schema 6



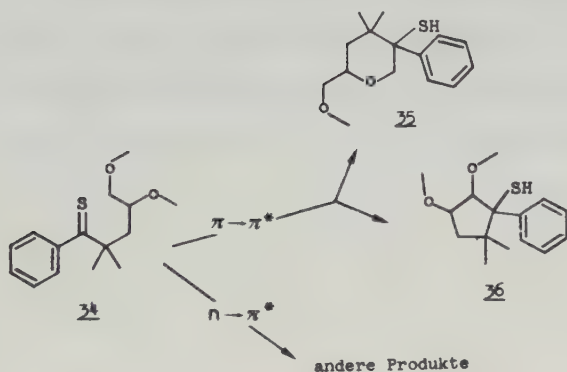
Eine weitere Differenzierung von Cyclisationsreaktionen aus einem tiefliegenden Anregungszustand (vermutlich Triplett) und solchen aus dem  $S_2$ -Singlett ergibt sich aus den Resultaten mit den Verbindungen 30 und 34. In diesen Thionen sind die  $\gamma$ - bzw.  $\epsilon$ -Wasserstoffatome durch Sauerstoffsubstitution labilisiert. Klassische Norrish Typ-II-Prozesse unter Einbeziehung des  $\gamma$ -Wasserstoffs und Ausbildung von Vierring- und Fragmentierungsprodukten (31, 32) erfolgen nur im ersteren Fall bei  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung. Aus dem  $S_2$ -Zustand erfolgen hingegen in beiden Fällen auch Cyclisationen unter Angriff an den  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Wasserstoffatomen (35, 33 und 36). (14)

Schema 7





Schema 8



### 1.2.2 $S_2$ -Reaktionen von $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen

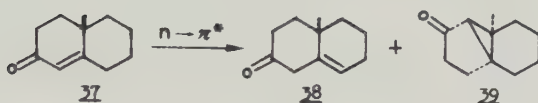
Die Tatsache, dass auch bei  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen Reaktionen aus höheren Anregungszuständen beobachtet werden können, ist nun aus mehreren Gründen vielleicht noch interessanter. In diesen Verbindungen ist die Energiedifferenz zwischen dem ersten und zweiten Singlettzustand im Vergleich zu den Thionen mindestens um einen Faktor 2 kleiner. Immerhin sind aber die beiden Absorptionsbanden im UV-Gebiet genügend getrennt, um eine selektive Bestrahlung in den  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singlettübergängen zu ermöglichen. Auf dem Gebiet der Thioketone sind bisher nur Arylthioketone untersucht worden, während es sich bei den konjugierten Ketonen hauptsächlich um Cyclohexenone und ausnahmsweise acyclische Verbindungen handelt. Diese Substanzen sind im Prinzip, wenn auch z.T. in beschränktem Mass, konformativ um die

C=C-Doppelbindung beweglich. Wenn wir von der nicht streng bewiesenen Annahme ausgehen (vide infra), dass bei den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Prozessen von Enonen tatsächlich der  $S_2-(\pi, \pi^*)$ -Zustand reaktiv ist, so kann möglicherweise die unterschiedliche konformative Beweglichkeit um diese Bindung in Abhängigkeit der  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi, \pi^*$ -Konfiguration für das Fehlen einer dominanten  $S_2 \rightarrow S_1$ -Desaktivierung durch "internal conversion" verantwortlich sein (ein Franck-Condon-Effekt); dies im Gegensatz zu den Arylthioketonen, bei welchen das "energy gap law" mindestens überzeugender wirksam sein kann für das analoge Phänomen.

Der Anregung zum ersten Singlettzustand,  $S_1(n, \pi^*)$  folgt bei Enonen eine praktisch quantitative Spin-Umkehr der angeregten Singlett-moleküle und Ausbildung der im allgemeinen energetisch sehr nahe zusammenliegenden  $\pi, \pi^*$ - und  $n, \pi^*$ -Triplets. Phosphoreszenzuntersuchungen vor allem in der Steroidreihe (15-18) haben dies aufgezeigt. Die energetische quasi-Entartung von  $T_1$  und  $T_2$  ist dafür verantwortlich gemacht worden, dass das Triplettreaktionsverhalten von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen oft stark von der Wahl des Lösungsmittels beeinflusst wird. Eine derartige Lösungsmittelabhängigkeit ist z.B. für 37 demonstriert worden. Hier entstehen die Produkte 38 und 39 vermutlich selektiv aus je einem der Triplettzustände und diese wiederum werden in ihrer relativen Energie durch die Natur des Lösungsmittels beeinflusst. (19)

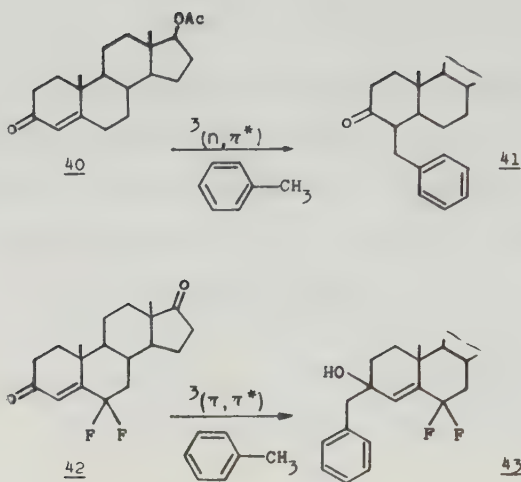
Diese Korrelation ist allerdings insofern mit Vorsicht zu akzeptieren, als die äusseren Bedingungen der Phosphoreszenzmessung und der photochemischen Umsetzungen hinsichtlich Phase und Temperatur unterschiedlich sind.

Schema 9



|                 |     |     |
|-----------------|-----|-----|
| $C_6H_6$ :      | 50  | 1,0 |
| $(CH_3)_3COH$ : | 1,0 | 10  |

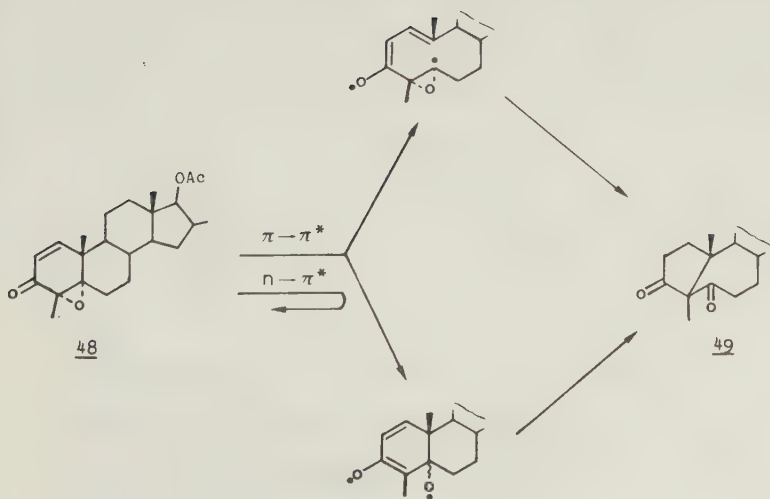
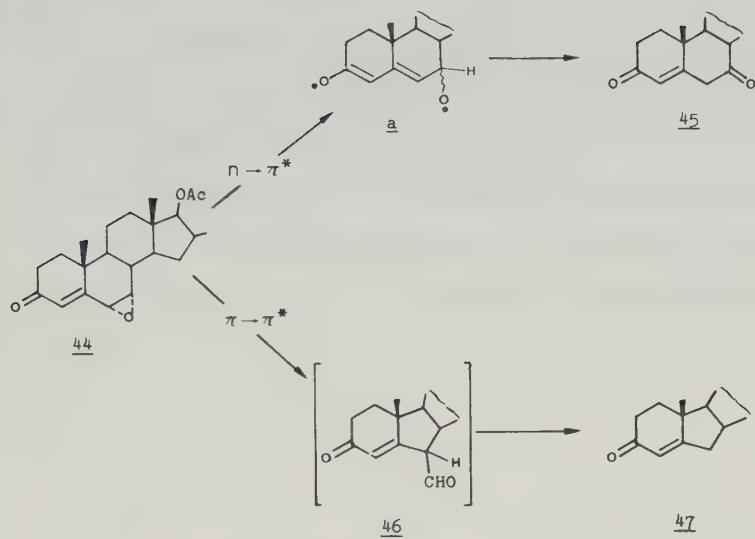
Am Beispiel des Enonpaares 40 und 42 (20, 21) wurde eine möglicherweise relevante Korrelation zwischen Emissions- und Reaktionscharakteristik der betreffenden tiefstliegenden Triplettts gefunden. Die Phosphoreszenzen bei 77°K von Testosteronacetat 40 und dessen 6,6-Difluorderivat (42) sind in jeder Hinsicht charakteristisch für das  $n, \pi^*$ - bzw.  $\pi, \pi^*$ -Triplett. Bei Zimmertemperatur in Toluollösung erfolgt in jedem Fall die Addition eines Toluolmoleküls, welche im photochemischen Primärschritt als Abstraktion eines benzyllischen Wasserstoffs durch das Enon interpretierbar ist. Im Einklang mit der emissionspektroskopischen Konfigurationszuordnung erfolgt die Wasserstoffabstraktion im Falle von 40 an das olefinische  $\beta$ -Kohlenstoffatom ( $\rightarrow$  41) und im Falle von 42 an den Ketonsauerstoff ( $\rightarrow$  43).



Die selektive Anregung, meist mit der Wellenlänge 254 nm, zum zweiten Singlettzustand  $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ , kann nun in verschiedenen Fällen zu photochemischen Reaktionen führen, welche wiederum nicht aus dem  $S_1$ - oder durch direkte Sensibilisierung aus den beiden tiefstliegenden T-Zuständen zugänglich sind. Stellvertretend für eine grosse Zahl solcher Beispiele seien erst die Dreiringöffnung eines gekreuzt konjugierten Spiro[5.2]octadienons <sup>(22)</sup>, die Cyclisierung von 3,4-Dimethylpent-3-en-2-on zum Oxacyclobuten <sup>(23)</sup> und die Fragmentierung eines  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma, \delta$ -Epoxyketons zu einem Allendiketon <sup>(24)</sup> erwähnt. Ein charakteristisches Beispiel einer spezifisch  $\pi, \pi^*$ -induzierten Reaktion wurde schon früher von Saboz und Schaffner <sup>(25)</sup> anhand des Steroidenon-epoxids 44 gezeigt: Die Einstrahlung mit 310 nm ergab das  $\gamma, \delta$ -ungesättigte 1,5-Diketon 45. Als photochemischer Primärschritt wurde die Spaltung der C( $\gamma$ )-O-Bindung und Ausbildung vom Spaltprodukt a postuliert. Dieses kann unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zum Diketon 45 isomerisieren.

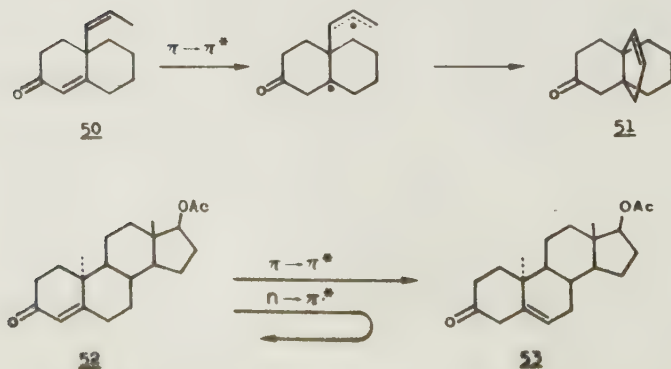
- 17 -

Schema 11



Die Einstrahlung mit 254 nm bewirkt möglicherweise eine Spaltung der C(7)-C(8)-Bindung. Die anschliessende 1,2-Wanderung dieser Bindung unter Ringkontraktion dürfte das Zwischenprodukt 46 ergeben, das unter Decarbonylierung zum Endprodukt 47 weiterreagieren könnte. Obwohl diese mechanistische Deutung der Reaktion 44  $\rightarrow$  47 noch unbewiesen ist und der  $\alpha, \beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Aldehyd 46 nie isoliert wurde, konnten Dey und Wolf <sup>(26)</sup> durch die Bestrahlung des nahe verwandten  $\delta$ -Isopropyl-enonepoxids die Bildung des  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\delta$ -Isopropylketons zeigen. Das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte  $\delta, \epsilon$ -Epoxienon 48 <sup>(27)</sup> ergab in einer  $\pi \rightarrow \pi^*$ -stereospezifisch induzierten Reaktion das Stereoisomere 49 unter Retention der ursprünglich vorgegebenen Konfiguration am C(4). Als mechanistische Alternative für den Primärprozess war die Spaltung der C(5)-C(10)-Bindung neben der schon erwähnten (vide supra) Epoxidöffnung erörtert worden. Der synthetische Zugang zu carbocyclischen Propellananen (50  $\rightarrow$  51) <sup>(28)</sup> stellt auch einen selektiven Prozess unter

Schema 12



selektiver Anregung dar. Die Reaktion erfolgte unter vorläufigem intramolekularem Ringschluss vom biradikalischen intermediären Produkt zu 51.

Schliesslich ist die photochemische Isomerisierung des O-Acetyl-10 $\alpha$ -testosterons (52) <sup>(29)</sup> ebenfalls wellenabhängig und ergab das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Keton 53 nur unter  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung.

Versuche zur Charakterisierung des höheren reaktiven Anregungszustands von Enonen gestalten sich insofern schwieriger, als einerseits solche Ketone keine Fluoreszenz zeigen, und andererseits die Absorptionsverhältnisse im UV-Bereich analytisch verwertbare Singlettenergieübertragungen praktisch verunmöglichen. Im Prinzip müssen hier für  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen zwei Alternativen zum  $S_2(\pi, \pi^*)$ -Zustand in Betracht gezogen werden. Obwohl vielleicht wenig wahrscheinlich, könnte ein  $T_3$ -Zustand zwischen den Energieniveaus von  $S_1$  und  $S_2$  intervenieren. Eine andere Alternative wäre ein Reaktionsablauf aus vibratorisch angeregten Niveaus der Zustände  $S_2$ ,  $S_1$  und eventuell  $T_3$  denkbar, welche primär durch die isoenergetischen "internal conversion"- bzw. "intersystem crossing"-Vorgänge aus der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung resultieren (in Figur 1 mit \* gekennzeichnet). Eine leichte experimentelle Ueberprüfung bietet sich lediglich für vibratorische Zustände des  $S_2$ -Zustandes an, welche, falls reaktiv, durch Quantenausbeutemessungen in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge im  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbereich erfasst werden können. Obwohl allgemein angenommen wird, dass die



vibratorische Relaxation durch intermolekulare Kollisions-desaktivierung in Lösung sehr rasch erfolgt, gibt es in der Literatur experimentelle Befunde <sup>(30)</sup> an monomolekularen Reaktionen in Lösung, die im Sinne von Konkurrenzprozessen zur Relaxation hoher vibratorischer Zustände interpretiert worden sind. Abgeschätzte Relaxationszeiten von  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  sec. können natürlich mit Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung vergleichbar sein. Die Photochemie von  $\gamma$ -Butyrolactonen <sup>(30)</sup> zeigt z.B. eine Wellenlängenabhängigkeit, die auf solche vibratorische Effekte zurückgeführt wurde. Ausserdem postulierte Ullman <sup>(31,32)</sup>, dass manche photochemische Reaktionen bei kurzen Wellenlängen als dissoziierende Prozesse zu betrachten sind, welche unmittelbar nach der Lichtanregung spontan und schnell ablaufen.

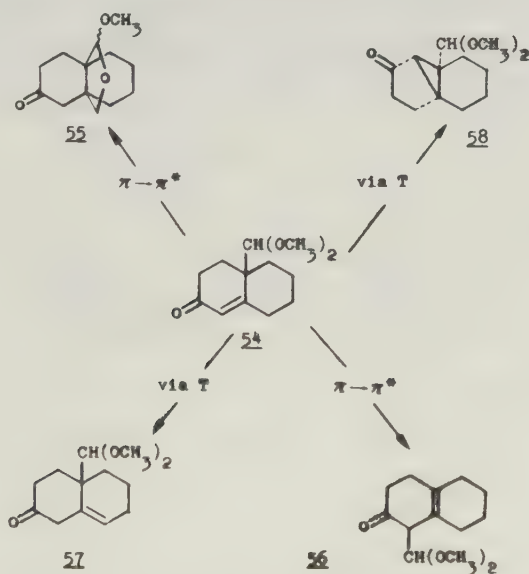
#### 1.2.2.1 Die 1,3-Alkylwanderung in $S_2$ -angeregten ungesättigten Ketonen

$\gamma$ -Dimethoxymethylcyclohexenone (vide supra) sind Verbindungen, die solche  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen aus dem  $S_2$ - ( $\pi, \pi^*$ )-Zustand eingehen können. Die wellenlängenunabhängigen Werte für die Quantenausbeute der Produktbildung zeigt, dass die vibratorisch angeregten Niveaus des  $S_2$ -Zustandes nicht selektiv reaktiv sind. Die Reaktionen dürften danach aus einem thermisch äquilibrierten  $S_2$ -Zustand erfolgen. Sie sind im Schema 13 zusammengefasst und bestehen aus einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion durch das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom unter anschliessender Cyclisierung an der

$\beta$ -Stellung (54  $\rightarrow$  55), sowie aus einer Spaltung der C( $\gamma$ )-C( $\delta$ )-Bindung zu einem Radikalpaar, das im Reaktionskäfig am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom rekombinieren kann unter Bildung von 56.

In Konkurrenz damit erfolgen  $S_2 \rightarrow S_1$  "internal conversion" und "intersystem crossing"  $S_1 \rightarrow T_1 + T_2$ . Die Triplettzustände reagieren unter Bildung des  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Ketons 57 und des umgelagerten Produktes 58.

Schema 13

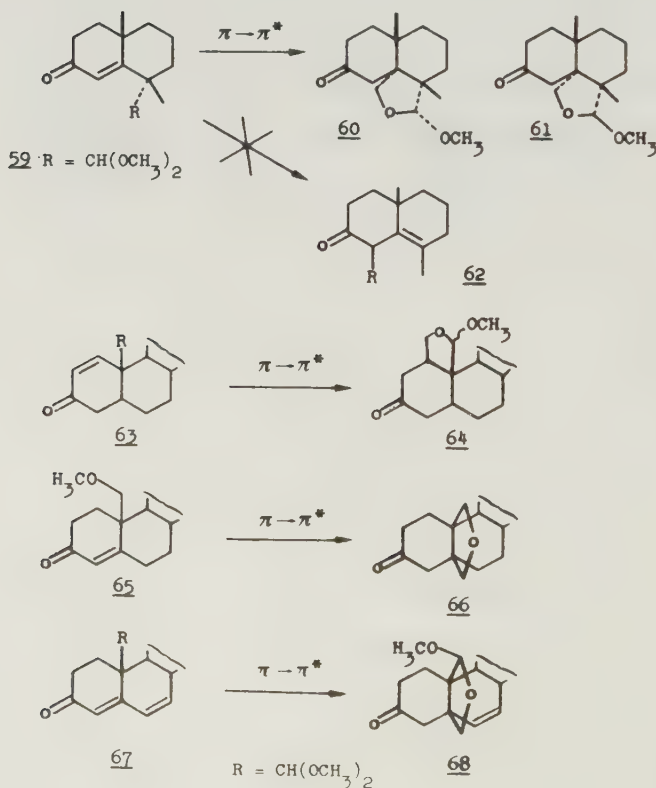


Die photochemische Reaktion von 59 <sup>(7-10)</sup> unter selektiver Anregung ergab nur 60 und 61 und erfolgt analog

zu 54→55. Die erwartete Alkylwanderung 59→62 (analog zu 54→56) fand hier nicht statt.

Die spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Cyclisierung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Dimethoxymethylketonen wurde auch bei verschiedenen Steroid-ketonen <sup>(33)</sup> beobachtet (vgl. 63-68).

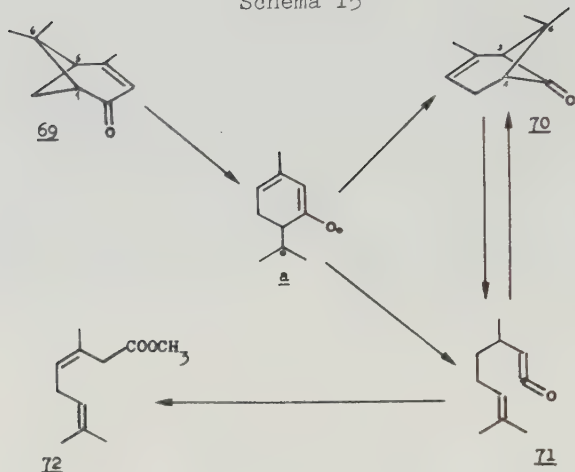
Schema 14



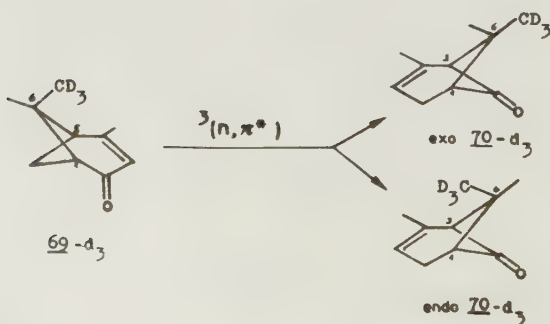
Es sind nur relativ wenige photochemische 1,3-Alkylverschiebungen bekannt. Im Fall von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen handelt es sich dabei im Gegensatz zu 54→56 um intramolekulare Prozesse in dem Sinn, dass die 1,3-Verschiebung unter Bindungsspaltung und Rekombination erfolgt, und ferner um Reaktionen aus dem Triplettzustand, welcher entweder durch direkte Lichtanregung oder durch Sensibilisierung erzeugt und durch geeignete Energieakzeptoren deaktiviert werden kann. Die beiden bestuntersuchten Beispiele sind die Verbenon (69)→Chrysanthenon (70)-Isomerisierung, sowie die Bicycloheptenon-Umlagerungen (73→74) bzw. (75→76).

Nach Hurst und Whitham <sup>(34)</sup>, Erman <sup>(35)</sup> und Schuster <sup>(36)</sup> bildet sich aus dem triplettangeregten Verbenon 69 das Biradikal a durch Dissoziation der schwächsten C(5)-C(6)-Bindung. Dieses kann sowohl direkt als auch über das Keten 71 zu Chrysanthenon weiterreagieren. Die beobachtete partielle Racemisierung von 70 bei längerer Bestrahlung dürfte ebenfalls via 71 erfolgen. In Methanollösung wird das Keten 71 überdies durch nukleophile Addition unter Ausbildung des Esters 72 abgefangen.

Schema 15

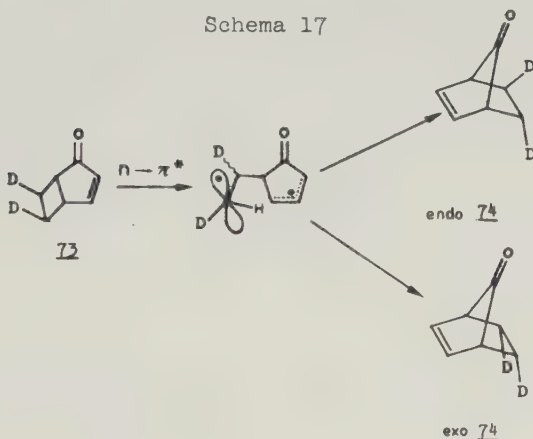


Schatter und Pesaro (37) zeigten vor kurzem durch stereospezifische Markierung der einen Methylgruppe von Verbenon mit Deuterium, dass die Reaktion unter Aequilibrierung der Konfiguration am C(6)-Atom abläuft und erbrachten damit einen weiteren Hinweis auf das Auftreten des Zwischenproduktes a.



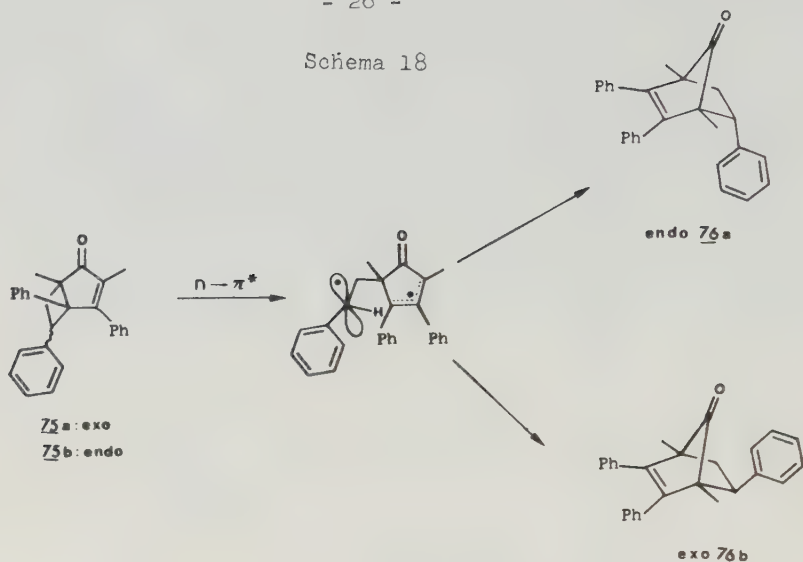
Von Cargill und Willcott (38) wurde sowohl in direkter wie auch in einer triplettensensibilisierten Bestrahlung die schrittweise Umlagerung von 73 zu 74 bewiesen. Unter beiden Reaktionsbedingungen wird die ursprünglich vorgegebene Konfiguration am C(6)-Atom partiell äquilibriert.

Schema 17



Die von Cookson und Warrell (39) früher untersuchte Isomerisierung der diastereoisomeren Phenylbicyclo-[3.2.0]hept-3-en-2-one 75a und 75b zu den Phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-onen 76a und 76b ist auch nicht stereospezifisch und ergab in beiden Fällen dasselbe Epimerengemisch am benzyllischen Kohlenstoffatom. Die Spinmultiplizität der Reaktion wurde hier nicht bestimmt.

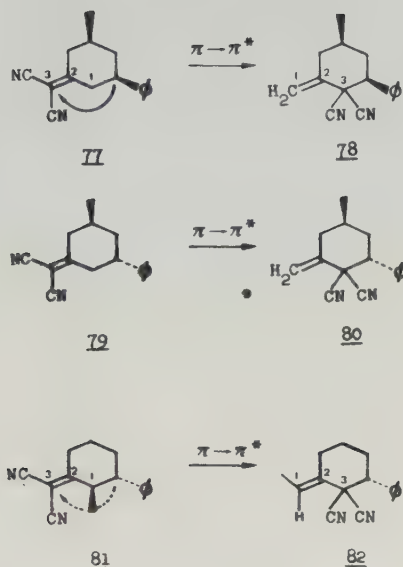
Schema 18



Retention der Konfiguration eines wandernden benzyllischen Kohlenstoffatoms in einer photochemischen 1,3-Allylverschiebung wurde nun allerdings für die Reaktion der *cis*- und *trans*-3-Methyl-5-phenyl-1-dicyanomethylencyclohexane 77 und 79 bewiesen <sup>(40)</sup>. Die Bestrahlung von *cis*-77 mit 254 nm in Athanol ergab ausschliesslich *cis*-78. Das *trans*-Isomere 79 reagierte unter identischen Bestrahlungsbedingungen zum *trans*-Photoisomeren 80. Beide Reaktionen verlaufen somit in Uebereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann'schen Regeln.

Die Stereospezifizität konnte auch durch die Reaktion von 81 zu 82 gezeigt werden <sup>(41)</sup>, wobei nur ein Doppelbindungsisomeres gebildet wurde.

Schema 19



Diese Reaktionen konnten aber nicht sensibilisiert werden und sind daher dem  $\pi, \pi^*$ -Singulettzustand zugeordnet worden. Die Reaktion der analogen aliphatischen 1,1-Dicyano-2-methyl-4-phenylpent-1-ene ist nur noch stereoselektiv und verläuft unter ca. 85% Retention und 15% Inversion. (42)

Die Verbindung 83 ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie aus dem Grundzustand und aus den Anregungszuständen  $S_1$  und  $T_1$  Allylumlagerung eingehen kann. (43)

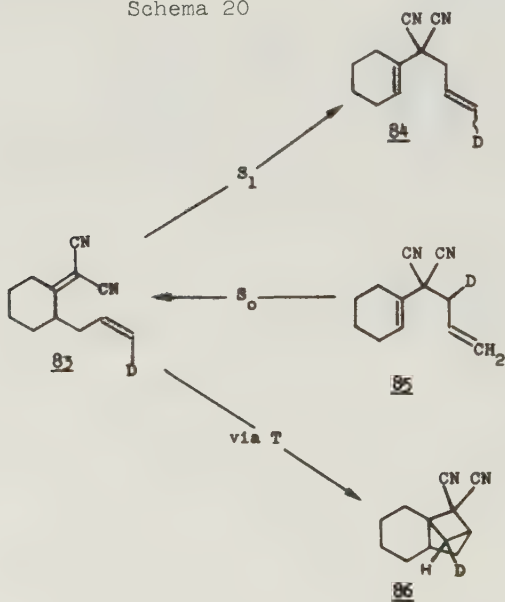
Die photochemische Reaktion 83  $\rightarrow$  84 aus dem ersten Singulettzustand  $S_1(\pi, \pi^*)$  erfolgt unter stereospezifischer 1,3-Wanderung der einen Allylhälfte, wobei das an der Doppelbindung gebundene Deuteriumatom konfiguratativ äquilibriert. Die Regiospezifizität der Reaktion steht im



Einklang mit einem konzertierten Mechanismus.

Andererseits ist die thermisch induzierte Reaktion (83 → 85) aus dem Grundzustand  $S_0$  eine 3,3-sigmatrope Umlagerung (Cope-Umlagerung), wiederum in Uebereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann'schen Regeln (ein  $\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$  Prozess). <sup>(44)</sup> Die triplettensensibilisierte Bestrahlung schliesslich ergab eine intramolekulare 2 + 2 Cycloaddition der beiden Doppelbindungen (83 → 86).

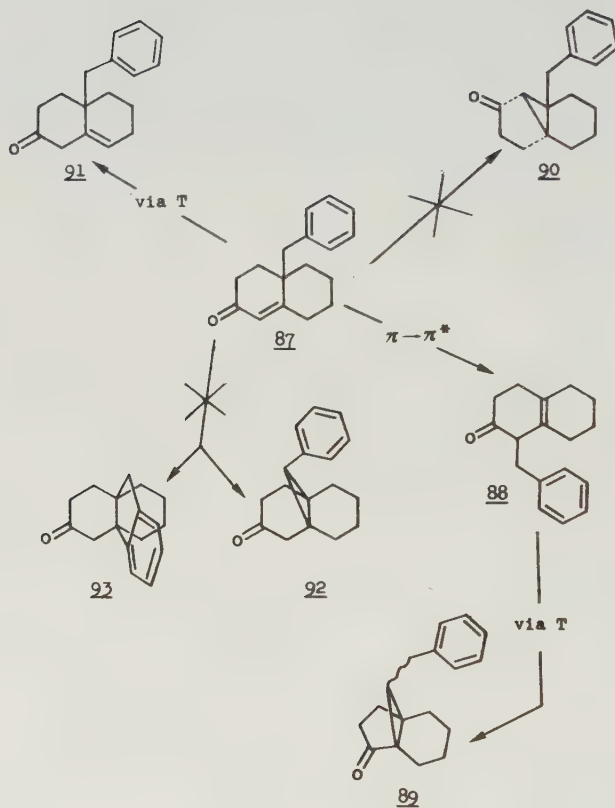
Schema 20



In dieser Dissertation wird über das photochemische Verhalten von  $\gamma$ -Benzyl-cyclohexenonen berichtet. Diese Verbindungen wurden aus folgenden Gründen gewählt:

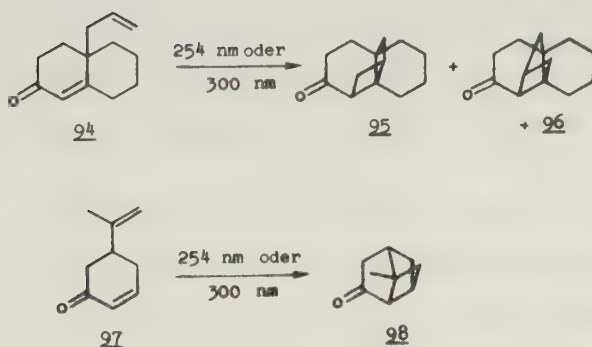
- 1) Die Methylprotonen des Benzylsubstituenten sind besonders aktiviert. Die spezifische  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung würde zeigen, ob eine Wasserstoffabstraktion durch das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auch in diesem Fall möglich wäre (analog zu 54  $\rightarrow$  55). Das dabei gebildete Biradikal dürfte dann ausgehend von 87, zum Produkt 92 cyclisieren. Die Abstraktion von einem Arylproton unter Bildung von 93 ist im Prinzip auch möglich, aber a priori wenig wahrscheinlich.
- 2) Die Spaltung der C( $\gamma$ )-C( $\delta$ )-Bindung sollte leicht erfolgen, denn das gebildete Cyclohexenonyl-Benzyl-Radikalpaar wäre durch Resonanz stabilisiert. Die Rekombination der Radikale würde das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Keton 88 bilden. Damit wäre ein neuer Weg zu  $\alpha$ -Benzyl- $\beta, \gamma$ -ungesättigten Ketonen zugänglich. Weiterhin können diese Verbindungen unter sensibilisierter Bestrahlung die bekannte Oxadi- $\pi$ -methan-(ODPM)-Umlagerung eingehen und die 10-Benzyltricyclo-[4.3.1.0]-decan-7-one 89 bilden.
- 3) Das ausgewählte Benzyl-enon sollte eine neue Sonde für die  $S_2$ -Reaktivität von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen unter  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung sein.  
Wie wir im Kapitel 2.1.4 sehen werden, liefert 87 das Triplettprodukt 91 (nicht aber 90), und bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung das Umlagerungsprodukt 88 mit nachfolgender Triplettisomerisierung zu 89, 92 und 93 entstehen nicht (siehe Schema 2).

Schema 21



Die lichtinduzierten Reaktionen in  $\gamma$ -Benzylcyclohexenonen dürften aus strukturellen Gründen mit den Reaktionen der Vinyl-Analoga sehr verwandt sein. Die experimentellen Befunde zeigen aber ein vollkommen anderes Verhalten. Die Enone 94 <sup>(28)</sup> und 97 <sup>(45)</sup> reagieren in einer **wellenlängen-**unabhängigen Reaktion unter intramolekularer 2 + 2 Cycloaddition und Bildung von 95 oder 96 bzw. 98. Das erwartete Produkt der 1,3-Alkylwanderung wurde hier gar nicht beobachtet. Damit bleibt in dieser Verbindungs-klasse die Enonreaktivität unter 1,3-Alkylwanderung aus dem  $S_2$ -Zustand (oder höheren Anregungszustände) auf die Benzylcyclohexenone beschränkt.

Schema 21 a



## 2. EIGENE ARBEITEN

### 2.1 Zur Photochemie der Diene 99, 100, 101 und 102

#### 2.2.1 Herstellung der Diene 99, 100, 101 und 102

Die Diene 99 und 100 wurden aus 10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalol (54) <sup>(9)</sup> erhalten. Die Behandlung von 54 mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und Butyllithium nach Schöllkopf <sup>(46)</sup> ergab 99 in 25% Ausbeute. 100 entstand durch Kondensation nach Knoevenagel <sup>(47)</sup> mit Malonitril und Piperidin in 80% Ausbeute (siehe Schema 22).

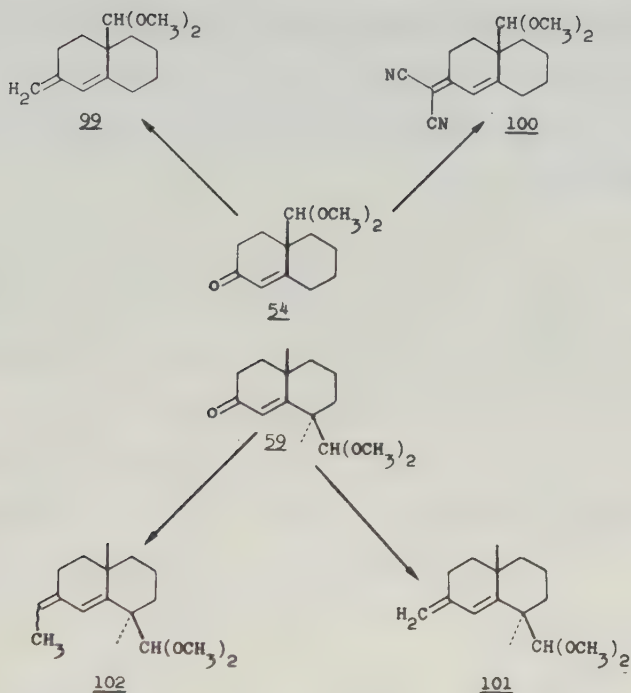
Die Diene 101 und 102 wurden aus cis-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octalol (59) <sup>(9)</sup> hergestellt.

Die Behandlung von 59 mit Triphenylmethylphosphoniumbromid und Butyllithium <sup>(46)</sup> ergab 101 in 58% Ausbeute.

Die Umsetzung von 59 mit Triphenyläthylphosphoniumchlorid <sup>(48)</sup> lieferte 102 in 71% Ausbeute (siehe Schema 22).

Für die spektroskopische Charakterisierung von 99, 100, 101 und 102 siehe Tabelle 1. Erwartungsgemäss zeigen 99 und 101 analoge Spektraldaten: das Vinylproton an C(1) tritt in den NMR-Spektren von beiden Verbindungen um 5,92  $\delta$  als ein durch Feinkopplungen verbreitertes Singulett auf und die Dublettsignale ( $J_{\text{gem}} = 1-3$  Hz) der exocyclischen Methylenprotonen bei 4,56 und 4,64  $\delta$  in 99 und bei 4,66  $\delta$  in 101 sind mit H-C(1) durch  $J \sim 1$  Hz

Schema 22

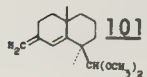
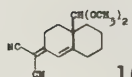
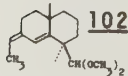
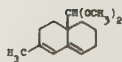


feingekoppelt. Ausserdem weisen 99 und 101 Singulettssignale für die Methoxygruppen sowie das Acetalmethinproton bei  $4,38$  bzw.  $4,08 \delta$  auf.

Schliesslich sind die UV-Spektren von 99 und 101 durch Absorptionen bei  $237 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 22470$ ) und  $240 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 22500$ ) charakterisiert. Die IR-Spektren zeigen die folgenden Frequenzen. 99:  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1660, 1600 \text{ cm}^{-1}$   
 $\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  (out of plane) =  $880, 870 \text{ cm}^{-1}$   
101:  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1630, 1590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3075 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  (out-  
of plane) =  $880, 870 \text{ cm}^{-1}$

NMR Daten der Verbindungen 99, 100, 101, 102, 103, 104,  
105 und 106.

Tabelle 1

| Verbindung                                                                                            | H-C(1)       | RH-CC(2)     | H-C(8) | H-CC(10)   | H-3-CC(2) | H <sub>3</sub> CCC(2) | H <sub>3</sub> -CC(8) | H <sub>3</sub> CC(10) | H <sub>3</sub> -CO |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------|------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
|  <u>99</u>           | 5,92         | 4,56         | 4,3    | 4,38       |           |                       |                       |                       | 3,27<br>3,40       |
|  <u>101</u><br>R = H | 5,92         | 4,66         |        | 4,08       |           |                       | 1,01                  | 1,26                  | 3,44               |
|  <u>100</u>          | 6,52         |              |        | 4,45       |           |                       |                       |                       | 3,35<br>3,50       |
|  <u>102</u>          | 6,18<br>6,63 | 5,45<br>5,25 |        | 4,1<br>4,1 |           | 1,66<br>1,67          | 1,17<br>1,14          | 1,30<br>1,88          | 3,27<br>3,27       |
|  <u>103</u>         | 5,94         |              | 5,7    | 4,2        | 1,72      |                       |                       |                       | 3,36<br>3,43       |
|  <u>104</u>        | 5,85         |              | 5,58   | 9,54       | 1,72      |                       |                       |                       | 3,36<br>3,94       |
| Dimeres 105                                                                                           | 5,85         |              |        | 4,63       |           |                       |                       |                       | 3,45<br>3,55       |
| Dimeres 106                                                                                           |              |              |        | 3,92       |           |                       |                       |                       | 3,35<br>3,42       |

Das NMR-Spektrum von (E+Z)-102 zeigt zwei Quartettsignale mit Feinkopplungen bei 5,25 und 5,45  $\delta$  für das exocyclische Methinproton der beiden (E+Z)-Isomeren ( $J = 6$  Hz). Das Vinylproton an C(1) tritt als breites Singulett bei 6,18  $\delta$  für das E-Isomere und bei 6,63  $\delta$  für das Z-Isomere auf. Diese Zuordnung wurde folgendermassen vorgenommen: beim Z-Isomeren sind die sterischen Wechselwirkungen der Methylgruppe mit dem C(1)-Proton durch die koplanare Anordnung der beiden verstärkt. Die daraus resultierende Verdrillung der Doppelbindung dürfte die Dienkonjugation und damit die Elektronendichte der Doppelbindung vermindern. Das C(1)-Proton wird dementsprechend stark entschirmt und erscheint bei höherer Feldstärke. Beim E-Isomeren dürfte die Abstossung zwischen der Methylgruppe und dem äquatorialen C(3)-Proton zu einer schwächeren Entschirmung führen. Die olefinischen gebundenen Methylgruppen in (E)-102 und (Z)-102 zeigen zwei Dublettsignale ( $J = 6$  Hz) bei 1,66 bzw. 1,67  $\delta$ , entstanden durch vicinale Kopplung mit dem olefinischen Methinproton.

Die angulären Methylprotonen, die Methoxygruppen sowie das Acetalproton von (E+Z)-102 treten als Singulettssignale auf. Das UV-Spektrum von (Z+E)-102 ist durch Absorptionen bei 240 nm ( $\epsilon_{\max} = 19500$ ) und 246 nm ( $\epsilon_{\max} = 21400$ ) charakterisiert, wobei die Absorption bei 246 nm offensichtlich dem E-Isomeren zuzuordnen ist.



100 weist bei 3,35 und 3,50  $\delta$  sowie bei 4,45  $\delta$  Singulettabsorptionen für je zwei Methoxygruppen bzw. das Acetal-methinproton und ein breites Singulett für das C(1)-Proton bei 6,52  $\delta$  auf. Die beiden konjugierten Nitrilgruppen sind im IR durch eine starke Bande bei 2240  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Frequenzen der Doppelbindungen bei 1615 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert. Ausserdem verursachen sie eine starke bathochrome Verschiebung der UV-Absorption nach 309 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 33000$ ).

#### 2.1.2 Bestrahlung der Diene 99, 100, 101 und 102

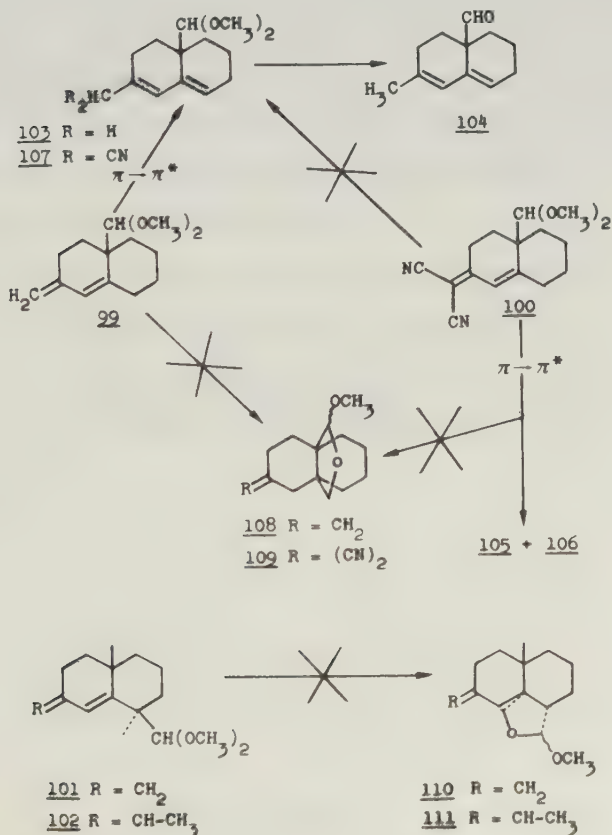
Die Bestrahlungsversuche mit den vier Dienen bei 254 nm Licht lieferten in keinem Fall Produkte (z.B. 108, 109, 110 oder 111), welche den in spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Prozessen entstandenen Verbindungen der entsprechenden Ketone gleichzusetzen wären (Schema 23).

Das Dien 99 blieb in Isooctan-Lösung unverändert und in Methanol entstand 103 formal durch eine 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung.

Auch 101 und 102 wurden in Isooctan in keine feststellbaren Isomeren umgewandelt. Nach längeren Bestrahlungszeiten entstand lediglich ein nicht identifizierter Rückstand, der in

den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war. In Sensibilisierungsversuchen mit Acetophenon und Benzophenon konnten ebenfalls keine Produktenbildung nachgewiesen werden. Die Dicyanoverbindung 100 ergab in Aethanol-lösung einzig zwei Dimeren ( 105 und 106 ), welche teilweise direkt in der Reaktionslösung auskristallisierten.

Schema 23



### Strukturbeweis für die Verbindung 103

Die heteroannular-bisendocyclische Dienstruktur von 103 ist aus einem UV-Absorptionsmaximum bei 233 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 20000$ ) und NMR-Signalen (siehe auch Tabelle 2) bei 1,72  $\delta$  (breites Singulett der olefinisch gebundenen Methylgruppe) sowie 5,58 und 5,85  $\delta$  (ein Triplett mit  $J = 3$  Hz für das C(8) - bzw. ein breites singulettartiges Signal für das C(1)-Vinylproton) ersichtlich. Die säurekatalysierte Hydrolyse dieses Produktes lieferte den Dienaldehyd 104, der durch ein UV-Absorptionsmaximum bei 240 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 2000$ ) und einer  $n \rightarrow \pi^*$ -Schulter bei 310 nm ( $\epsilon = 30$ ), IR-Aldehydbanden 1720 und 2720  $\text{cm}^{-1}$  sowie im NMR-Spektrum nebst den praktisch unveränderten Signalen der Dienteilstruktur durch ein Aldehydsingulett bei 9,54  $\delta$  charakterisiert ist.

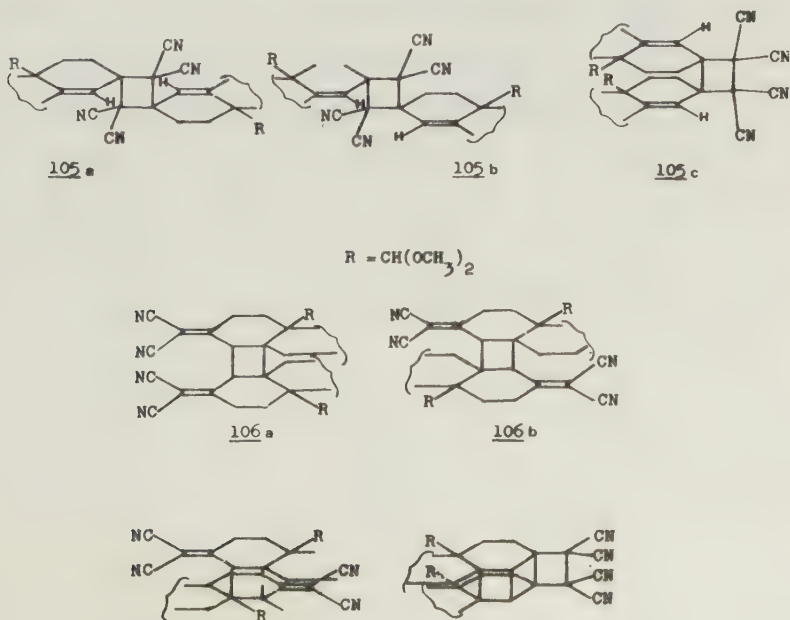
### Charakterisierung von 105 und 106

Die Charakterisierung von 105 und 106 beschränkt sich auf spektroskopische Daten: das Massenspektrum von 105 ist durch das Molekularion bei  $m/e = 544$  gekennzeichnet. Das Fragment  $m/e = 394$  ( $M^+ - 150$ ) und das Hauptfragment  $m/e = 75$  sind für die Dimethoxymethylionen charakteristisch. Ausserdem ist die eine Hälfte des Massenspektrums von 105 und 106 mit demjenigen von 100 deckungsgleich.

Im IR-Spektrum von 105 erscheint die Nitrilbande bei  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Die Frequenzen bei  $1650$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  sowie  $840$  und  $890\text{ cm}^{-1}$  (out-of-plane) sind der trisubstituierten Doppelbindung zuzuordnen. Schliesslich sind die Vinylprotonen bei  $5,85\delta$  und das Acetalmethinproton sowie die Dimethylmethoxyprotonen bei  $4,63\delta$  bzw. bei  $3,45 + 3,55\delta$  durch Singulettssignale vertreten. Im UV-Spektrum erscheint ein Absorptionsmaximum bei  $280\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 16800$ ).

Das IR-Spektrum von 106 zeigt eine scharfe Nitrilbande bei  $2240\text{ cm}^{-1}$ . Das NMR weist Singulettssignale für die Dimethoxymethylprotonen bei  $3,35 + 3,42\delta$  sowie für das Acetalmethinproton bei  $3,92\delta$ . (Es treten allerdings keine Absorptionen für olefinische Protonen auf). Die Spektraldaten machen also folgenden Verbindungstypen möglich:

Schema 24



## 2.2 Zur Photochemie der Benzyloctalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115

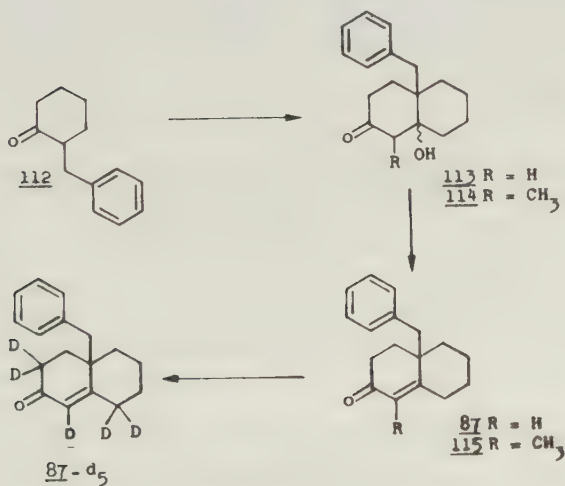
### 2.2.1 Herstellung der Benzyloctalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115

Die Benzyloctalone 87 und 115 wurden aus 2-Benzylcyclohexanon (112) hergestellt. Die Methode zur Herstellung von 112 aus Cyclohexanon nach Stork <sup>(49)</sup> wurde dabei verbessert. Das Benzylchlorid wurde in 50% Ueberschuss verwendet und das Dioxan wurde vor der Reaktion über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Die Ausbeute konnte so von 55% auf 80% erhöht werden.

Die Addition von Methylvinylketon bzw. Äthylvinylketon an 112 wurde ohne Lösungsmittel und nur durch wenig äthanolische Natriumäthylat-Lösung katalysiert. <sup>(50)</sup> Dabei fielen die Ketoalkohole 113 bzw. 114 aus. Sie wurden beide in je 43% Ausbeute gebildet. Die Wasserabspaltung von 113 → 87 und 114 → 115 wurde mit Schwefelsäure in Dioxan durchgeführt. Dabei erhielt man die Enone 87 und 115 in je 80% Ausbeute (Schema 25).

Die entsprechende deuterierte Verbindung 87-d<sub>5</sub> wurde durch basenkatalysierten Austausch mit NaOD/D<sub>2</sub>O hergestellt. Das UV-Spektrum von 87 in Isooctan ist durch eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 235 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 11300$ ) und eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 335 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 34$ ) charakterisiert. Die entsprechenden Daten von 115 sind: 245 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 18700$ ) und 324 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 40$ ). Wie erwartet verursacht die Substitution des Enonchromophors mit einer Methylgruppe eine bathochrome Verschiebung der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande mit einem hypsochromen Effekt und eine hypsochrome Verschiebung der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande.

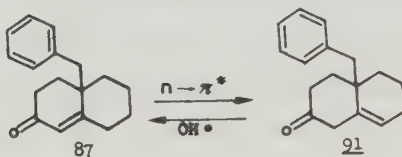
Schema 25



## 2.2.2 Bestrahlung des Benzylcyclohexanons 87, 87-d<sub>5</sub> und 115

Bestrahlung unter  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung

Schema 26



Die direkte Bestrahlung von 87 bei Raumtemperatur mit  $>300$  nm ergab in einer sauberen Reaktion ausschliesslich 91. Nach vollständigem Umsatz konnte kein anderes Produkt nachgewiesen werden. Die Isomerisierung wurde sowohl in *t*-Butylalkohol als auch in Benzol und Isooctan beobachtet. Durch Behandlung mit Kaliumcarbonat in Methanol konnte 91 vollständig zur Ausgangsverbindung zurückverwandelt werden.

Die Quantenausbeuten zeigen eine merkliche Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion (siehe Tabelle 2). Sie wurden durch NMR-Analyse aus den Integralintensitäten der olefinischen Protonen an C(1) bzw. C(8) bestimmt.

Sensibilisierungsversuche mit Acetophenon und 0.04 bzw. 0.06M Lösungen von 87 in Benzol und *t*-Butylalkohol ergaben mit  $>340$  nm ebenfalls nur 91 als ein einziges chromatographisch nachweisbares Produkt.

Das  $\beta,\delta$ -ungesättigte Keton 91 ist im IR durch die Carbonylbande bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  und im UV durch den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Uebergang bei  $210\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 2350$ ) charakterisiert. Das NMR-Spektrum von 91 weist bei  $5,48$  ein breites Singulett mit Feinkopplungen für das olefinische Proton an C(8) auf.

Die Doppelbindungsverschiebung 87  $\rightarrow$  91 entspricht einer bekannten Triplettreaktion von Octalon-Verbindungen dieses Typus. Sie wird mit einer Wasserstoffabstraktion durch ein Triplett-angeregtes Keton aus einem Grundzustands-Enon eingeleitet<sup>(19)</sup>. Es ist hier anzumerken, dass im Gegensatz zur Umlagerung 87  $\rightarrow$  91 diese Reaktion im Modellfall des 10-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalons in t-Butylalkohol nicht nachgewiesen werden konnte, wohl aber in Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 2      Quantenausbeute der Bildung von 91 aus 87  
bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung

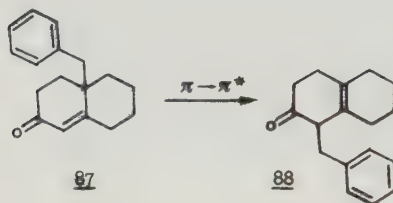
| Anfangskonz. | Lösungsmittel  | Umsatz | $\Phi(-\underline{87})$ | $\Phi(\underline{91})$ |
|--------------|----------------|--------|-------------------------|------------------------|
| 0.036        | Benzol         | 66%    | 0.037                   | 0.019                  |
| 0.033        | Isooctan       | 33%    | 0.013                   | 0.007                  |
| 0.036        | t-Butylalkohol | 20%    | 0.0045                  | <0.001                 |

Fehlergrenze  $\pm 10\%$



Bestrahlung von 87 unter  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung

Schema 27



Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung von 87 bei 254 nm lieferte ausschließlich das Produkt der 1,3-Benzylumlagerung 88 ganz analog zur Umlagerung 54  $\rightarrow$  56. Im Gegensatz zum letzteren wird aber die Umlagerung von 87 nicht von parallel ablaufenden Triplettreaktionen begleitet.

Die experimentelle Bestimmung der Quantenausbeute für die Reaktion 87  $\rightarrow$  88 im  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich zwischen 254 und 275 nm zeigt einen relativ konstanten Wert, der bei einer Anfangskonzentration von  $6.4 \cdot 10^{-3}$  M zwischen 0.06 - 0.13 liegt und mit steigender Konzentration konstant bleibt (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 Quantenausbeute der Bildung von 88 aus 87 bei  
der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung <sup>a)</sup>

| Anfangskonz. | Anregung<br>(nm) | Quantenausbeute <sup>b)</sup> |            | Lösungsm. |
|--------------|------------------|-------------------------------|------------|-----------|
|              |                  | $\Phi(-87)$                   | $\Phi(88)$ |           |
| 0.033 M      | 254              | 0.32                          | 0.1        | Isooctan  |
| "            | 265              | 0.32                          | 0.09       | "         |
| "            | 275              | 0.12                          | 0.08       | "         |
| 0.0064 M     | 254              | 0.35                          | 0.13       | "         |
| "            | 265              | 0.36                          | 0.09       | "         |
| "            | 275              | 0.16                          | 0.06       | "         |
| 0.021        | 254              | 0.27                          | 0.06       | Methanol  |
| "            | 265              | 0.24                          | 0.05       | "         |
| "            | 275              | 0.11                          | 0.05       | "         |

a) Bestrahlung bei 25<sup>0</sup>; vorentgast mit Argon; Produktanalyse mittels GC mit Docosan als **internem** Standard.

b) Auf Nullumsatz extrapolierte Werte.

Fehlergrenze  $\pm 10\%$

Das Umlagerungsprodukt 88 ist unter den vorgegebenen Bestrahlungsbedingungen nicht photostabil, sondern es isomerisiert sich weiter zum Cyclopropylketon 89 (siehe Schema 22). So ergab z.B. eine Bestrahlung bis zum vollständigen Umsatz beide Photoprodukte (88 + 89), die durch Chromatographie auf Silicagel in 20% bzw. 10% Ausbeute isoliert werden konnten.

Das Umlagerungsprodukt 88 weist im IR-Spektrum eine Ketonbande bei  $1725\text{ cm}^{-1}$ , sowie im UV eine charakteristische  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande für ein  $\beta, \gamma$ -ungesättigtes Keton bei 213 ( $\epsilon_{\text{max}} = 4600$ ) und eine  $n \rightarrow \pi^*$  Bande bei 280 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 43$ ) auf.

Das relativ komplexe NMR-Spektrum von 88 wurde mit Hilfe des Shift-Reagens  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  und mit Doppelresonanzexperimenten analysiert. Die chemischen Protonverschiebungen in Abhängigkeit der Konzentration an Shift-Reagens sind in Figur 2 wiedergegeben. Aus dem Verhältnis  $\Delta\delta/\Delta\text{Eu}(\text{FOD})_3$  ergibt sich der Abstand von jedem Proton zum Carbonylsauerstoff:



Die Protonen  $H_3$ ,  $H_4$  und  $H_5$  zeigen ähnliche Steigungen und befinden sich dem Sauerstoff am nächsten. Es folgen die Benzylprotonen, welche infolge ihrer Diastereotopie unterschiedliche Wanderungstendenzen aufweisen. Von den aromatischen Protonen wird speziell eine Zweiergruppe stark verschoben. Diese Selektion gestattet die Zuordnung der betreffenden Signale zu den beiden ortho-ständigen Protonen, welche räumlich dem Ketonsauerstoff näherstehen als die meta- und para-Protonen.

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen der Protonen  
von 88 als Funktion der  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  Konzentration

| $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ | $H_1$ | $H_2$ | $H_3$ | $H_4$ | $H_5$ | $H_{6+7}$ | $H_o$ | $H_{m+p}$ |  |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-----------|--|
| -                         | 2,95  | 2,8   | 2,8   | 2,2   | 2,2   | 1,8       | 7,5   | 7,2       |  |
| 12 mg                     | 4,5   | 3,84  | 4,77  | 4,0   | 4,0   | 2,5       | 7,88  | 7,92      |  |
| 25 mg                     | 6,28  | 5,0   | 6,9   | 6,0   | 6,0   | 3,2       | 8,85  | 7,65      |  |

Die Signalgruppe von  $H_1$ ,  $H_2$  und  $H_3$  bei 3,0-3,5  $\delta$  wurde bei der Zugabe von 12 mg Shift-Reagens in ein Triplett für  $H_3$  ( $J_{1,3} = J_{2,3} = 6$  Hz) bei 4,77  $\delta$  und ein Doppeldublett für  $H_1$  ( $J_{1,2} = 14$  Hz,  $J_{1,3} = 6$  Hz) bei 4,5  $\delta$  aufgelöst. Bei 3,7-4,2  $\delta$  traten die Signalgruppe von  $H_2+H_4+H_5$  und bei 2,5  $\delta$  das Multipllett von  $H_6+H_7$  auf. Die Einstrahlung

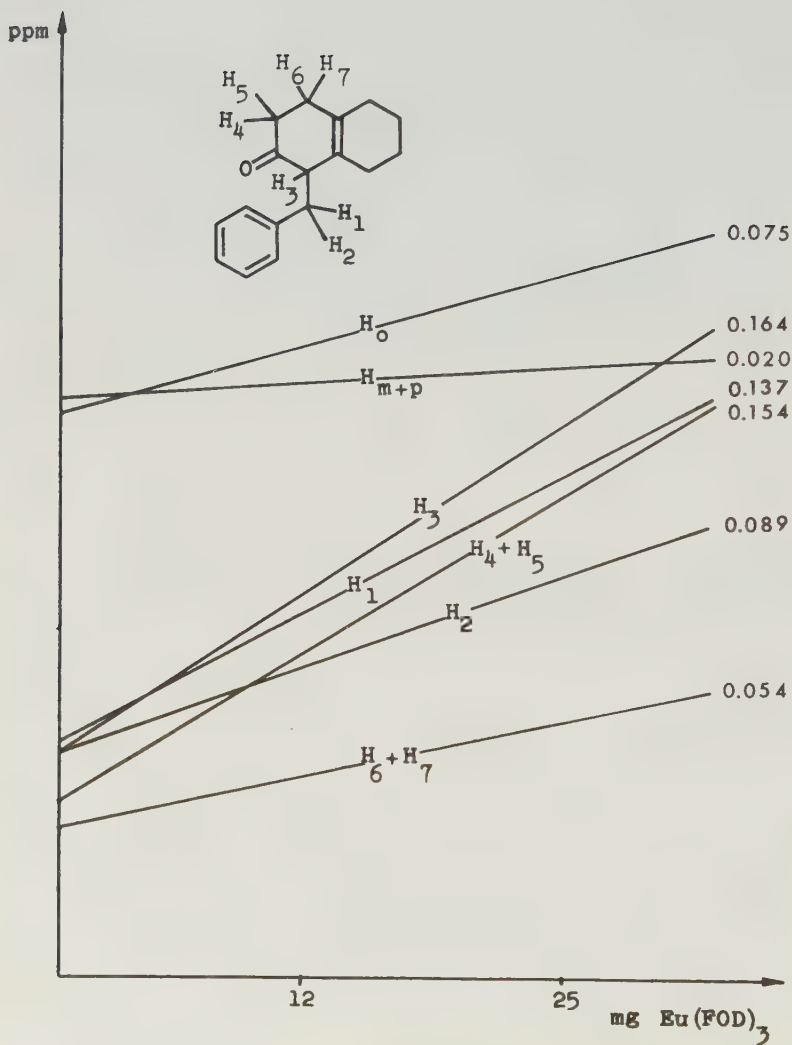


Fig. 2 Abhängigkeit der Protonenentschirmung als Funktion der Konzentration an  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ .

angegebene Zahlen:  $\frac{\Delta \delta}{\Delta \text{Eu}(\text{FOD})_3}$

bei 4,0  $\delta$  ( $H_2$  und gleichzeitig teilweise  $H_4+H_5$ ) vereinfachte in diesem Spektrum das Triplet von  $H_3$  und das Doppel-  
dublett von  $H_1$  zu je einem Dublett ( $J_{1,3} = 6$  Hz). Das  
Multiplett von  $H_6+H_7$  wurde dabei zu einem breiten Sin-  
gulett entkoppelt.

Die Zugabe von 25 mg resultierte in der Abtrennung des  
Multipletts von  $H_2$  durch Verschiebung nach 5,08  $\delta$ .  $H_1$   
dagegen fiel nun mit  $H_4+H_5$  bei 5,28  $\delta$  zusammen. Die Doppel-  
resonanz-Einstrahlung bei  $H_1+H_4+H_5$  ergab hier ein Dublett  
für  $H_2$  ( $J_{2,3} = 6$  Hz). Ferner reduzierte die Einstrahlung  
bei  $H_3$  das Doppeldublett von  $H_2$  zu einem einfachen Dublett  
( $J_{1,2} = 14$  Hz).

Die Strukturauflösung von 88 wurde schliesslich auch che-  
misch noch vervollständigt durch die Verschiebung der  
Doppelbindung mit Kaliumcarbonat in Methanol in die  
 $\alpha,\beta$ -konjugierte Position unter Ausbildung des Enons 87.

Schema 28



Die deuterierte Verbindung 87-d<sub>5</sub> ergab bei der Bestrahlung mit 254 nm 88-d<sub>5</sub> ohne Einbusse an Deuterium. Das NMR von 88-d<sub>5</sub> weist ein AB-Spektrum für die Benzylprotonen bei 2,92 und 3,16  $\delta$  auf ( $J = 14$  Hz).

Bestrahlung von 115 unter  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung

Die direkte  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung von 115 bei  $>300$  nm resultierte in keiner Veränderung der Ausgangsverbindung. Die Sensibilisierung mit Acetophenon in t-Butylalkohol, Benzol und Isooctan ergab ebenfalls keine nachweisbaren monomeren Produkte und nur eine langsame Zersetzung und Polymerisation des Ausgangsmaterials.

Bestrahlung von 115 unter  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung

Das Enon 115 ergab hingegen bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung als einzig identifiziertes Produkt die Verbindung 117. In einem präparativen Ansatz wurde 117 nach 50% Umsatz und chromatographischer Reinigung in 30% Ausbeute isoliert. Die Quantenausbeuten der Reaktion sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Schema 29

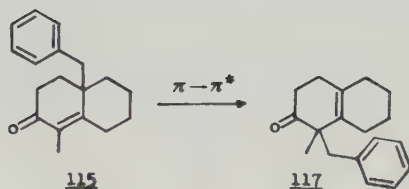


Tabelle 5 Quantenausbeute der Bildung von 117 aus 115 bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung in Hexan.<sup>a)</sup>

| Anfangskonz. | Umsatz<br>% | Quantenausbeute<br>$\Phi(-\underline{115})$ $\Phi(\underline{117})$ |      |
|--------------|-------------|---------------------------------------------------------------------|------|
| 0.08 M       | 14          | 0.3                                                                 | 0.15 |
| "            | 25          | 0.36                                                                | 0.11 |
| "            | 26          | 0.29                                                                | 0.13 |
| "            | 31          | 0.27                                                                | 0.13 |
| "            | <b>35</b>   | 0.2                                                                 | 0.13 |

a) Bestrahlung bei 25°; vorentgast mit Argon; Produktanalyse mittels GC.  
Fehlergrenze  $\pm 10\%$



### Strukturbeweis für 117

Die Struktur von 117 wurde nur anhand von spektroskopischen Daten abgeklärt. Im NMR-Spektrum tritt bei 2,78 und 3,1  $\delta$  ein AB-System der Benzylprotonen auf. Durch Zugabe von Shift-Reagens wurden speziell die benzyllischen Protonensignale nach tieferem Feld verschoben, wobei eines dieser Signale stärker wanderte. Die Signale der zur Ketogruppe  $\alpha$ -ständigen Protonen wurden dabei ebenfalls aus dem Signalhaufen abgetrennt und erschienen bei 5,35  $\delta$  zwischen den benzyllischen Protonensignalen (bei 4,52 bzw. 6,23  $\delta$ ).

Das IR-Spektrum zeigt bei 1710  $\text{cm}^{-1}$  die entsprechende Carbonylbande. Die C=C-Streckschwingung bei 1670  $\text{cm}^{-1}$  für die tetrasubstituierte Doppelbindung ist aus Symmetriegründen IR-inaktiv, konnte aber Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden (siehe Figur 3).

Ausserdem sind im UV die für  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone charakteristischen Banden der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei 225 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 2500$ ) und der  $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei 300 nm ( $\epsilon_{\text{max}} = 100$ ) vertreten.

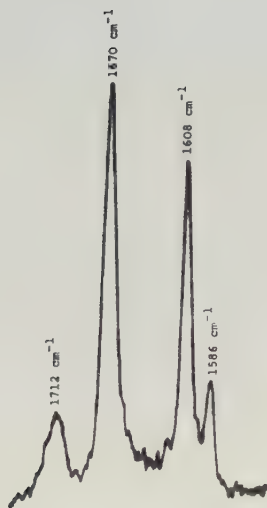


Fig. 3 Laser-Ramanspektrum der Verbindung 117\*

$\nu_{C=O} = 1712 \text{ cm}^{-1}$  ; aliph.  $\nu_{C=C} = 1670 \text{ cm}^{-1}$  ; arom.  $\nu_{C=C}$  1608  $\text{cm}^{-1}$ , 1586  $\text{cm}^{-1}$ .

Depolarisationsgrad:

$$\rho_{1712} = 0,46; \rho_{1670} = 0,22; \rho_{1608} = 0,67; \rho_{1586} = 0,83.$$

---

\* Ich danke Herrn Dr. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr, für die Aufnahme dieses Ramanspektrums.

## 2.3 Diskussion der photochemischen Resultate und weiterer Versuche

---

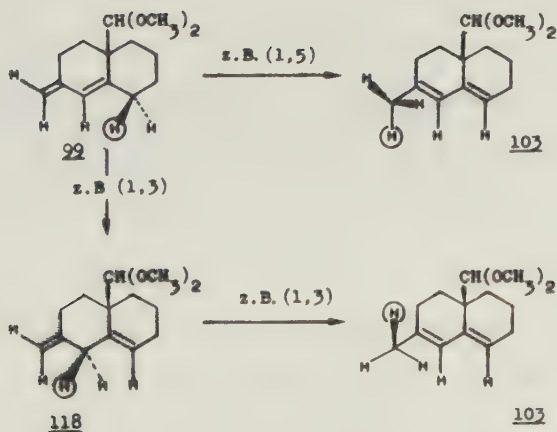
### 2.3.1 Vergleich der Photoreaktivität der Dimethoxymethylcyclo- hexenone 54 und 59 und der entsprechenden Diene 99, 100, 101 und 102

---

Im allgemeinen ist keine Uebereinstimmung des Reaktionsmodus der beiden Verbindungsgruppen vorhanden und insbesondere ist keine ersichtliche Parallelität der photochemischen Umwandlungen der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -angeregten Diene mit den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Prozessen der Ketone 53 ( $\rightarrow$  54 + 55) und 59 ( $\rightarrow$  60 + 61) nachweisbar. Daraus folgt, dass nur der reaktive höhere Anregungszustand der Enone - wie in der Einleitung dargestellt, vermutlich der äquilibrierte  $S_2$ - ( $\pi, \pi^*$ ) - die Möglichkeit besitzt, geeignete Wasserstoffatome durch das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu abstrahieren sowie allylische C-C-Bindungen homolytisch zu spalten (vide infra), was für ein Butadien-ähnliches  $\pi, \pi^*$ -System allein nicht charakteristisch ist. Es fällt generell auch auf, dass die Diene 99, 100, 101 und 102 vergleichsweise sehr unreaktiv sind: lediglich bei der Bestrahlung in Methanol isomerisiert sich das Dien 99 zur 103. Diese Isomerisierung stellt formal eine 1,5- bzw. zwei aufeinanderfolgende 1,3-sigmatrope Wasserstoffverschiebungen dar (siehe Schema 30).

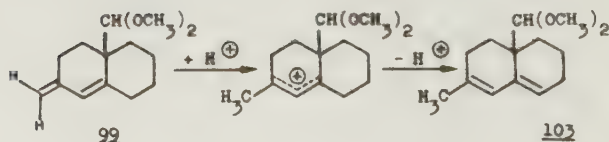
Eine 1,5-Wasserstoffverschiebung wäre photochemisch als konzertierter antara-facialer Prozess erlaubt, doch dürfte dieser Reaktionsmodus in dem hier vorliegenden konformativ starren System infolge sterischer Beschränkung im dafür notwendigen Uebergangszustand entfallen. Bei der Variante mit zwei 1,3-Verschiebungen ist ferner zu bedenken, dass diese das Auftreten eines 1,4-Dien-Zwischenproduktes erfordern würde, dessen photochemische Weiterisomerisierung durch die Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 254 nm nicht gewährleistet wäre.

Schema 30



Viel wahrscheinlicher ist, dass die Isomerisierung auf einer Säurekatalyse beruht. Es ist bekannt <sup>(.52)</sup>, dass bei der UV-Bestrahlung von methanolischen Lösungen durch gleichzeitige Einwirkung von nur schwer entfernbaren Sauerstoffresten Ameisensäure gebildet wird. Es ist nun denkbar, dass die Dien-Isomerisierung durch Protonierung am exocyclischen Methylen-Kohlenstoff gemäss Schema 31 ausgelöst wird. Es ist in diesem Zusammenhang hier nicht nachgewiesen worden, ob die Protonierung am Grundzustandsdien 99 oder dessen angeregten Singlettzustand erfolgt (das  $S \rightarrow T$  intersystem crossing von konjugierten Dienen ist bekanntlich sehr ineffizient).

Schema 31



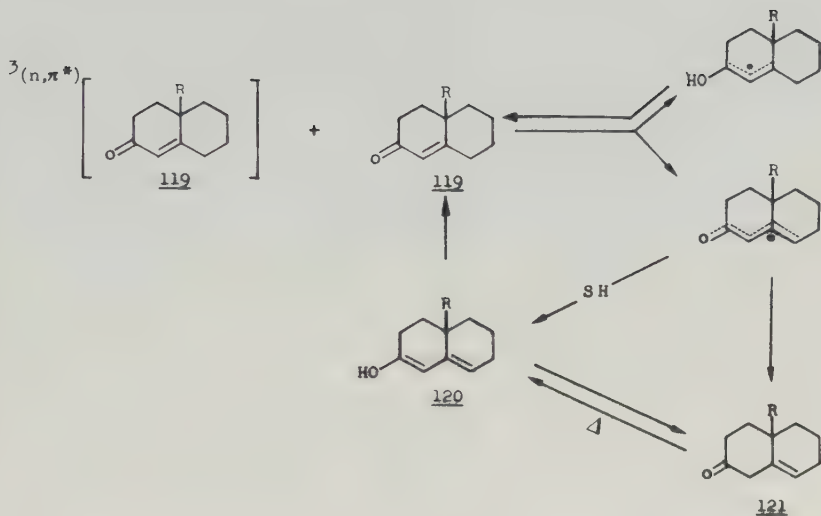
Die geringe Reaktivität der Diene folgt auch aus der Dimerisierung von 100. Offensichtlich stehen hier keine intramolekularen photochemischen Prozesse zur Verfügung, welche zu chemischen Veränderungen führen und damit die bimolekulare Reaktion erfolgreich konkurrenzieren könnten.

Bezüglich der vermutlich durch Protonierung ausgelösten Doppelbindungsisomerisierung in 99 ist im Falle von 100, 101 und 102 zu bemerken, dass eine Protonierung in diesen drei Verbindungen jeweils wieder bevorzugt das unveränderte Ausgangsmaterial geben dürfte.

### 2.3.2 Die Doppelbindungsverschiebung 87 → 91

Das Testosteron und das Methyloctalon (19,20) gehen eine Doppelbindungsverschiebung als Resultat von intermolekularen Wasserstoffübertragungsprozessen ein. Dabei dürfte die primäre reaktive Spezies mit grösster Wahrscheinlichkeit das  $^3(n, \pi^*)$ -angeregte Enon sein. Der notgedrungen komplexe Reaktionsablauf umfasst mindestens die im Schema 32 dargestellten Vorgänge: photolytische Wasserstoffabstraktion, Disproportionierung der beiden Radikalprodukte. Nicht auszuschliessen sind ferner auch z.B. Wasserstoffabstraktionen des Dienoxy-Radikals aus dem Lösungsmittel und Bildung des Dienols. Ferner sind die  $\beta, \delta$ -ungesättigten Ketone nicht sehr stabil und isomerisieren sich wieder relativ leicht über das Dienol zum konjugierten Keton zurück. Das bei der Photolyse verwendete Lösungsmittel ist somit aus mindestens zwei Gründen sehr wichtig für den quantitativen Verlauf der Reaktion. Die Phosphoreszenzresultate (18) zeigten, dass die  $n, \pi^*$ - und  $\pi, \pi^*$ -Triplettzustände solcher konjugierter

Enone energetisch sehr nahe beieinander liegen. So kann z.B. beim Wechseln von apolaren Kohlenwasserstoff- zu polaren Alkohol-Lösungsmitteln das  $n, \pi^*$ -Triplettniveau energetisch angehoben werden und damit die Reaktions-effizienz sich stark vermindern (vom  $\pi, \pi^*$ -Triplet wird angenommen, dass es wenig zu einer Wasserstoffabstraktion durch den Carbonylsauerstoff geeignet ist). Zudem kann erwartet werden, dass ein alkoholisches Lösungsmittel die Rückisomerisierung  $\underline{121} \rightarrow \underline{119}$  über das Dienol-Zwischenprodukt  $\underline{126}$  begünstigt. Zusammenfassend entspricht es daher den Erwartungen, dass die in der Tabelle 2 wiedergegebenen Quantenausbeuten für die Abnahme des Ausgangsproduktes,  $\Phi_{(-87)}$ , und die Produktbildung,  $\Phi_{(\underline{91})}$ , sehr unterschiedlich sind und in der Reihenfolge Benzol-Isooctan-t-Butylalkohol abnehmen. Die  $n, \pi^*$ -Tripletreaktivität sollte in Benzol und Isooctan am grössten sein, die Wasserstoffdonatoreigenschaften sind Benzol < t-Butylalkohol < Isooctan, und der Alkohol dürfte als einziges Lösungsmittel das Gleichgewicht zwischen  $\beta, \gamma$ -ungesättigtem Keton und Dienol begünstigen.



### 2.3.3 Die spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Umlagerungen

87  $\rightarrow$  88 und 115  $\rightarrow$  117

---

Diese Reaktion zeigt insofern eine ausgesprochene Wellenlängenabhängigkeit, als nur Wellenlängen im Bereich der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption zur Reaktion führen, während bei der Verwendung von Licht grösserer Wellenlängen ( $>300$  nm) die Produkte 88 und 117 nicht beobachtet werden konnten. Wie schon in der Einleitung besprochen, deutet dies mit grösster Wahrscheinlichkeit auf das zweite angeregte Singulett als den reaktiven Zustand hin.

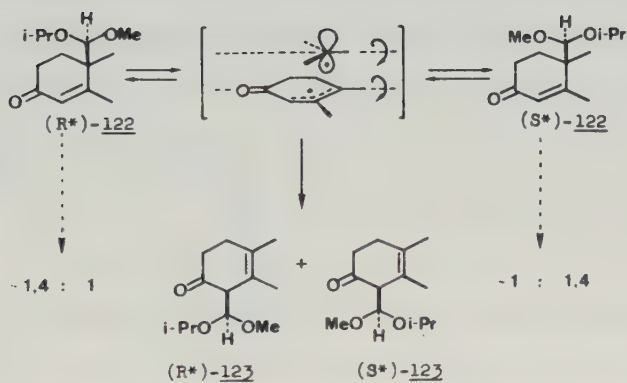
Die in der Tabelle 4 zusammengestellten Quantenausbeuten der Bildung von 88 und 117 zeigen, dass die Reaktion praktisch unabhängig von der Anfangskonzentration und von der Natur des Lösungsmittels (Isooctan und Methanol) ist. Zudem ist sie auch innerhalb des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbereichs



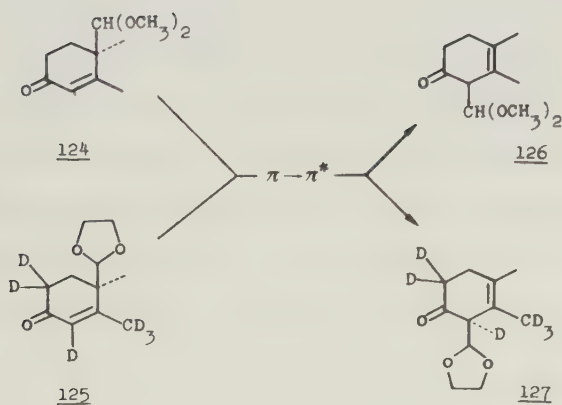
wellenlängenunabhängig. Damit ist experimentell erwiesen, dass entweder der äquilibrierte  $S_2$ -Zustand allein reaktiv ist, oder dass möglicherweise dieser Zustand auf dem Weg zu vibratorisch sehr hohen  $S_1$ -Niveaus oder zu einem  $T_3$ -Zustand durchlaufen wird. Die Begrenzung der 1,3-Umlagerung auf einen höheren elektronischen (oder eventuell thermischen) Anregungszustand bedeutet natürlich, dass der Prozess wirkungsvoll mit dem sonst allgemein in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen effizienten intersystem crossing  $S \rightarrow T$  konkurriert. Dies ist unter Berücksichtigung der intramolekularen Natur einer solchen Umlagerung verständlich, unabhängig davon, ob es sich um einen konzertierten Reaktionsablauf oder einen schrittweisen, durch Bindungsspaltung ausgelösten Prozess handelt.

In der zur Benzylverschiebung analogen 1,3-Dialkoxymethyl-Verschiebung wurde der stereochemische Verlauf von Gloor <sup>(10)</sup> mit dem in Schema 33 gezeigten Beispiel belegt. Bei der Bestrahlung des Diastereoisomeren ( $R^*$ )-122 erfolgte eine allmähliche Epimerisierung des Acetalkohlenstoffatoms im Ausgangsketon und unabhängig davon die 1,3-Umlagerung zum Gemisch der Diastereoisomeren ( $R^*$ )-123 und ( $S^*$ )-123 im Verhältnis 1:1,4 (bei Nullumsatz). Zugleich wurde mit dem aus dem Schema 34 ersichtlichen und negativ verlaufenden Kreuzversuch die intramolekulare Natur der Reaktion bewiesen <sup>(9)</sup>.

Schema 33



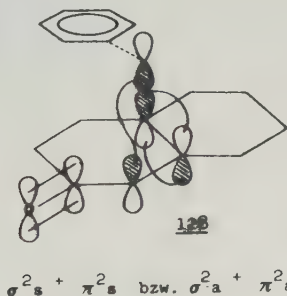
Schema 34



Die Resultate mit (R\*)-122 zeigten eindeutig, dass die 1,3-Verschiebung nicht konzertiert unter Orbitalsymmetriekontrolle abläuft. Sie ist vielmehr nur möglich, wenn ein Zwischenprodukt auftritt, welches zur Epimerisierung am Acetalkohlenstoffatom befähigt ist. Das im Schema 33 gezeigte Reaktionsmodell impliziert, dass photolytische Bindungsspaltung, Rotamerenbildung im primären Diradikal-Spaltprodukt, Rekombination der beiden rotameren Formen des Diradikals zum unveränderten Ausgangsprodukt und dessen Epimeren sowie zu den beiden diastereoisomeren Umlagerungsprodukten miteinander konkurrieren. Das Verhältnis der Produkte 123 zeigt dabei, dass die Rekombination zum 1,3-Umlagerungsprodukt etwas schneller ist als die Konformationsänderung im Diradikalpaar. Für den detaillierten Reaktionsverlauf der 1,3-Benzylverschiebung in 97 und 115 konnten noch keine definitiven experimentellen Anhaltspunkte erarbeitet werden. Das Ausbleiben einer Bildung von z.B. Dibenzyl als Produkt der freien Radikale zeigt lediglich, dass eine photolytische C-C-Dissoziation und diffusionskontrollierte Rekombination der Radikalbrüche dazu kaum einen Beitrag leisten kann. Vielmehr dürfte die Reaktion ebenfalls wie in den Dialkoxymethyl-Beispielen intramolekular verlaufen. Speziell in Anlehnung an die von Cookson und Sharma (41) beschriebenen Beispiele von  $\pi, \pi^*$ -ausgelösten benzylartigen Umlagerungen (vgl. z.B.

77 → 78) wäre eine konzentrierte sigmatrope 1,3-Umlagerung im Sinne einer  $\sigma^2_a + \pi^2_a$  oder  $\sigma^2_s + \pi^2_s$  Cycloaddition nach Woodward-Hoffman<sup>11</sup> unter Konfigurationretention des wandernden Benzylkohlenstoffatoms durchaus möglich (vgl. dazu 128).

Fig. 3



Andererseits liegt es natürlich nahe, ~~in Analogie zu den~~ Resultaten mit den Gloor'schen Enonen eine schrittweise Sequenz von Bindungsspaltung und Rekombination innerhalb eines Radikalpaarkäfigs in Betracht zu ziehen. Zur Differenzierung der beiden Reaktionsvarianten wäre es auch hier geboten, ein Enonderivat zu untersuchen, welches durch stereoselektive Monodeuterierung am Benzylkohlenstoffatom gestatten würde, die Konfiguration am Benzylkohlenstoff als Funktion des photolytischen Umsatzes zu diagnostizieren. Die Analyse liesse sich durch NMR-Spektroskopie des Ausgangsmaterials und des Umlagerungsproduktes in der 1-methylhomologen Reihe durchzuführen, wie die NMR-Spektren der betreffenden nichtdeuterierten

Verbindungen zeigen.



Fig. 4

NMR-Spektrum des Benzyl-  
protonenbereichs der  
Verbindung 115

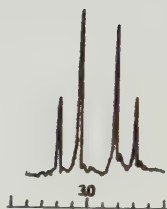


Fig. 5

NMR-Spektrum des Benzyl-  
protonenbereichs der  
Verbindung 117

Bisher allerdings erfolglos verlaufene Versuche zur stereoselektiven Einführung von Deuterium in der Benzylposition von 115 sind im Kapitel 2.3.4 beschrieben.

Das Ausbleiben der Cyclisierungsprodukte 92 und 93 aus 87 kann wie folgt rationalisiert werden:

Die intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion bei den Dimethoxymethylcyclohexenonen 54 und 59 erfordert eine Konformation der angulären Substituenten, in welcher sich das zu abstrahierende Wasserstoffatom im Idealfall in der  $\pi$ -Orbitalachse des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms um ca. 1,2 Å von diesem entfernt befindet. Im Falle der an sich ebenfalls

gut abstrahierbaren Benzyl-Wasserstoffatome von 87 sind diese aber weiter vom Reaktionszentrum entfernt. Zudem stehen statistisch gesehen nur zwei Wasserstoffatome (statt sechs) zur Verfügung. Die räumlich besser orientierten ortho-Phenylwasserstoffatome besitzen eine höhere Dissoziationsenergie (110 Kcal/Mol) als die benzyllischen Wasserstoffatome (84 Kcal/Mol) und sind aus diesem Grund weniger leicht abstrahierbar (allerdings entsprechen 110 Kcal/Mol ungefähr der  $S_2$ -Energie eines Cyclohexenons).

Versuche zur stereoselektiven Synthese von 10-(1'R\* oder S\*)-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalonen

---

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt, sollte versucht werden, eine Ausgangsverbindung 115-d<sub>1</sub> mit stereoselektiv eingeführtem Deuterium in Benzylstellung herzustellen. Ausgehend von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (129) ergab die Michael-Addition von Äthylvinylketon in äthanolischer Natriumäthylat-Lösung den Enonester 130 in 70% Ausbeute. Die Ketalisierung von 130 wurde wasserfrei in Toluol und Äthylenglykol mit p-Toluolsulfonsäure durchgeführt und ergab 131, das sehr wasserempfindlich ist. Die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte den Alkohol 132, der mit Pyridiniumchromat zum Aldehyd 133 oxydiert wurde.

Die Reaktion mit Phenyllithium in Aether ergab zwei Diastereoisomerenpaare.

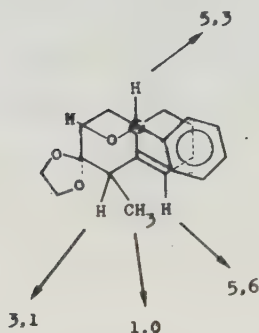


Fig. 6 (R\*)-134  
(10 S\*, 1' R\*)  
(10 R, 1' S\*)

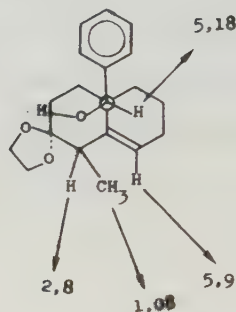


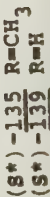
Fig. 7 (S\*)-134  
(10 S\*, 1' R\*)  
(10 S\*, 1' S\*)

Die Zuordnung der relativen Konfiguration am benzyli-schen Kohlenstoffatom ist anhand der NMR-Daten möglich: das olefinische Proton des Isomeren (R\*)-134 weist ein Multi-plett bei 5,6 $\delta$  und erscheint etwas stärker abge-schirmt als dasjenige von (S\*)-134 bei 5,18 $\delta$ . Dies kann wie folgt rationalisiert werden. Beim (R\*)-Diastereo-isomeren liegt der aromatische Kern über dem olefinischen Proton und übt somit auf dieses einen Abschirmungseffekt aus, während das benzyli-sche Proton des (S\*)-Diastereo-isomeren präferentiell über der C=C-Doppelbindung liegt und durch diese abgeschirmt wird. Diese Interpretation ist nur dann zulässig, wenn die Schwerpunkte der Rotameren-population mit den oben gewählten Darstellungen vereinbar sind. Dafür geben die IR-Spektren von (R\*)-134 und

(S\*)- 134 einen guten Hinweis: im Gebiet des Hydroxyl-Frequenzbereichs des (R\*)-Diastereoisomeren treten eine scharfe Bande bei  $3610\text{ cm}^{-1}$  für die freie Hydroxylgruppe sowie eine relativ breite Bande zwischen  $3400$  und  $3600\text{ cm}^{-1}$  für die intermolekular assoziierte Hydroxylgruppe auf.

Im Spektrum des (S\*)-Isomeren hingegen ist lediglich eine Hydroxylbande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  vertreten, welche relativ scharf ist und für eine intramolekulare Assoziation mit dem  $\beta$ -ständigen Ketalsauerstoff spricht. Die vorwiegend inter- bzw. intramolekulare Natur der Hydroxylassoziation in den beiden Isomeren ist durch eine Verdünnungsreihe IR-spektroskopisch bewiesen worden. Diese unterschiedlichen IR-Banden zeigen somit, dass in (S\*)-134 das in der Abbildung wiedergegebene intramolekular assoziierte Rotamere, welches gleichzeitig hinsichtlich der sterischen Wechselwirkungen das energetisch Begünstigste der Rotameren dieser Verbindungen ist, vorherrschen dürfte. Eine analoge Assoziation in dem ebenfalls in der Zeichnung dargestellten Rotameren für (R\*)-134 hingegen ist sterisch stärker benachteiligt, so dass flachere Rotationsbarrieren vorhanden sein sollten und somit dieses Rotamere von (R\*)-134 in kleinerer relativer Häufigkeit auftreten dürfte. Die Mesylierung der Alkohole (R\*)-134 und (S\*)-134 wurde nach Crossland <sup>(53)</sup> mit Methansulfonylchlorid und Triäthylamin in Methylenchlorid bei  $-10^{\circ}$  durchgeführt.





Vorversuche der Reduktion der Mesylate (R\*)-135 bzw. (S\*)-135 mit Lithiumaluminiumhydrid in Aether und Tetrahydrofuran im Temperaturbereich von  $-180^{\circ}$  bis zur Rückflusstemperatur führten nur zu uneinheitlichen Gemischen, die nicht identifizierbar waren. Es wurde deshalb ein stärkeres und vor allem auch selektiveres Reduktionsmittel gewählt, das aber dennoch keine Racemisierung des asymmetrischen Zentrums hervorrufen sollte. Das Superhydrid Lithiumtriäthylborhydrid wurde für diesen Zweck gewählt. Da ausserdem der normale Ablauf der Reduktion des Mesylates 135 möglicherweise nicht nur durch die sterische Hinderung des Neopentylsystems, sondern durch die an C(1) gebundene Methylgruppe sterisch gehindert sein könnte, wurden die Reduktionsversuche mit Superhydrid zuerst an den C(1)-unsubstituierten Alkohole (R\*)-138 und (S\*)-138 unternommen. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte aus 2-Aethylendioxy-10-formyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin(137) durch Phenylierung bei  $-80^{\circ}$  analog der Reaktionsfolge 133→134 (vide supra) und ergab das Diastereoisomerenpaar (R\*)-138 und (S\*)-138 mit ähnlichen Spektraleigenschaften wie sie die Homologen (R\*)-134 und (S\*)-134 besitzen. Zur Mesylierung und anschliessender Reduktion wurden (R\*)-138 und (S\*)-138 nach Brown <sup>(54)</sup>

mittels Methyllithium bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in die Alkoholate übergeführt, diese mit Methansulfonsäurechlorid umgesetzt und die entstandenen Mesylate direkt nach Brown (55) mit Superhydrid ebenfalls bei  $-80^{\circ}\text{C}$  behandelt. In beiden Fällen erhielt man jedoch kein Benzylketal, sondern nur wieder die Ausgangsalkohole zurück.

#### 2.4.1 Herstellung und Photolyse der Acetate (R\*)- und (S\*)-143

Nach den vergeblichen Versuchen, stereoselektiv deuterierte Benzylcetalone herzustellen, schien der Versuch lohnend, die Acetate 143 der UV-Bestrahlung zu unterwerfen. Dies in der Hoffnung, dass auch hier eine  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte 1,3-Verschiebung eintritt und wenigstens in diesem Fall der sterische Reaktionsverlauf anhand der beiden diastereoisomeren Verbindungen überprüft werden könnte. Dafür wurden die Acetate (R\*)- und (S\*)-141 aus den entsprechenden Alkoholen (R\*)- bzw. (S\*)-134 durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellt. Die Behandlung von (R\*)-141 mit p-Toluolsulfonsäure in einem Wasser / Aceton-Gemisch bewirkte die Hydrolyse der Acetalfunktion an C(2) und ergab das  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Keton (R\*)-142. Das Isomere (S\*)-141 hydrolysierte unter identischen Bedingungen zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton (S\*)-143. Dieses unterschiedliche Verhalten kann vielleicht wie folgt rationalisiert werden: Das intermediär auftretende Dienol (R\*)-a bzw. (S\*)-b kann auf zwei verschiedene

Arten protoniert werden und daraus resultieren das  $\alpha,\beta$ - bzw. das  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Keton. Wie aus den NMR-Spektren ersichtlich wird, scheint der Benzolring aus sterischen Gründen die in Fig. 8 und 9 aufgeführte Konformation in den Acetaten ( $R^*$ )- bzw. ( $S^*$ )-142 aufzuweisen. Ein guter Hinweis scheint hier die fast gleiche chemische Verschiebung des Vinylprotons an C(8) zu sein.

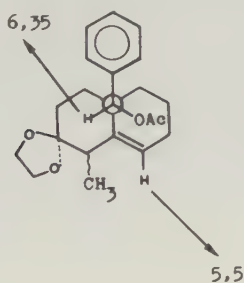


Fig. 8 ( $R^*$ )-142

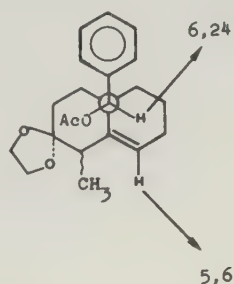


Fig. 9 ( $S^*$ )-142

Unter der Voraussetzung, dass die gleichen Rotameren auch beim Zwischenprodukt auftreten und dass die Population dieser Rotameren die grösste ist, lassen sich folgende Konformationen der Rotameren für die Dienole a und b aufzeichnen:

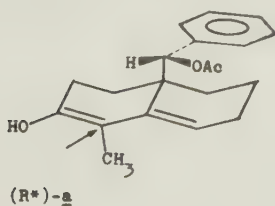


Fig. 10

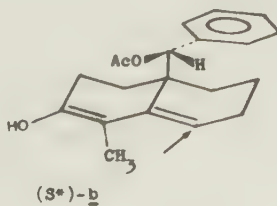


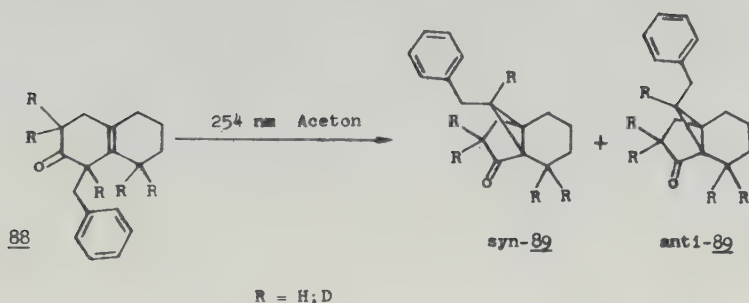
Fig. 11

Aus stereoelektronischen Gründen (d.h. Wechselwirkungen des Dienchromophors und der Acetatgruppe) weisen die mit den Pfeilen angezeigten C-Atome die grösste Elektronendichte auf. Aus diesem Grund dürfte die Protonierung an diesen Stellen erfolgen, was das Auftreten von (R\*)-142 aus (R\*)-141 und von (S\*)-143 aus (S\*)-141 erklären würde. Das  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Keton (R\*)-142 wurde anschliessend unter drastischen Bedingungen (56) zum Enon (R\*)-143 isomerisiert. Die zum Schluss erhaltenen Enon-acetate (R\*)- und (S\*)-143 wurden bei 254 nm in Isooctan bzw. Methanol bestrahlt, erwiesen sich aber in diesem Wellenbereich als weitgehend photostabil.

## 2.5 , Sensibilisierte Bestrahlung von 88

Die direkte Bestrahlung von 88 ergab ein syn/anti-Isomeren-Gemisch des Cyclopropylketons 89 im Verhältnis 1,5:1,0. Dasselbe Resultat wurde auch durch Sensibilisierung von 88 (sowie von 88-d<sub>5</sub>) mit Aceton erzielt. Das Isomerengemisch 89 fiel teilweise bereits bei der Bestrahlung vom Enon 87 an (siehe exp. Teil).

Schema 36



Die Stereoisomeren syn- und anti- 89 konnten präparativ nicht aufgetrennt werden. Im IR-Spektrum des Gemisches erscheint eine Ketonbande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  und im NMR-Spektrum treten zwei Dublettsignale bei 2,78 und 2,85  $\delta$  für die beiden Benzylprotonenpaare und zwei Triplettssignale bei 1,6 und 1,62  $\delta$  für die Methinprotonen an C(10) ( $J = 7\text{ Hz}$ ) auf. Entkopplungsversuche bestätigen diese Zuordnung. Im NMR-Spektrum von 89-d<sub>5</sub> erscheinen die Benzylprotonen als zwei Singulettssignale bei 2,78 und 2,85  $\delta$  im Intensitätsverhältnis 1,5:1,0; die Triplettssignale fehlen. Die konfigurative syn/anti-Zuordnung der beiden Komponenten kann anhand der NMR-Daten des isomeren Gemisches in Anlehnung an die analogen Werte für das Acetalproton der syn- und anti-9-Dimethoxymethyl-2-oxotricyclo[3.3.1.0]nonane 149 vorgenommen werden. Die Acetalproton-Signale von 149 treten bei 4,45 (syn) und 4,26  $\delta$  (anti) auf. Offenbar wirkt sich hier ein Ent-

schirmungseffekt der magnetischen Anisotropie der Carbonylgruppe auf das Proton des syn-Isomeren aus. Wenn man diesen Entschirmungseffekt auf die Benzylprotonen der Verbindungen 89 und 144 (vide infra) überträgt (siehe Fig. 6 und Tabelle 6), so lassen sich die Benzylprotonensignale bei 2,85  $\delta$  syn-89 und bei 2,78  $\delta$  anti-89 zuordnen. Analoges gilt für die Isomeren 144.

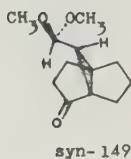


Fig. 12

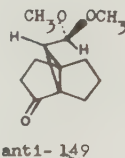


Fig. 13

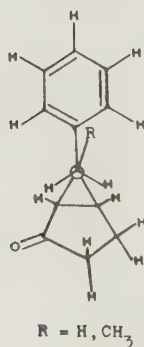


Fig. 14 Modellprojektion der Verbindungen syn-89 und -144

Tabelle 6 . Chemische NMR-Verschiebungen der Benzyl bzw. Acetalprotonen der stereoisomeren Verbindungspaare 89, 144 und 149.

|            | syn-Isomere | anti-Isomere |
|------------|-------------|--------------|
| <u>89</u>  | 2,85        | 2,78         |
| <u>144</u> | 2,80        | 2,70         |
| <u>149</u> | 4,45        | 4,26         |

## 2.6 Sensibilisierte Bestrahlung der Verbindung 117

Die sensibilisierte Bestrahlung von 117 mit Aceton ergab ein Gemisch der stereoisomeren Oxadi- $\pi$ -methan-Umlagerungsprodukte 144, welche durch Säulenchromatographie nicht getrennt werden konnten. Das IR-Spektrum dieses Gemisches zeigt bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  die charakteristische Carbonylfrequenz eines Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ons. Die Zuordnung der syn- und anti-Konfiguration erfolgte anhand der NMR-Singulett-Signale für die Benzylprotonen, wie sie bereits auf Seite 72 besprochen worden ist. Der Strukturbeweis für die Cyclopropylketone 144 ergibt sich aufgrund der im Schema



37 zusammengefassten Umwandlungen. Durch reduktive Oeffnung der Cyclopropylrings mit Lithium in flüssigem Ammoniak und anschliessender Oxydation mit Pyridiniumchromat wurde das Isomerengemisch in 145 übergeführt. Dieses Keton zeigte im IR-Spektrum die Carbonylbande eines Cyclopentanons bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und tauschte basenkatalysiert drei  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatome durch Deuterium aus. Im NMR-Spektrum treten bei  $0,7\delta$  das Methyldublett ( $J = 6\text{ Hz}$ ) eines  $A_2X$ -Systems und bei  $2,4-3,1\delta$  die Benzylprotonensignale als Teil eines ABX-Multipletts ( $J_{AB} = 10\text{ Hz}$ ) auf.

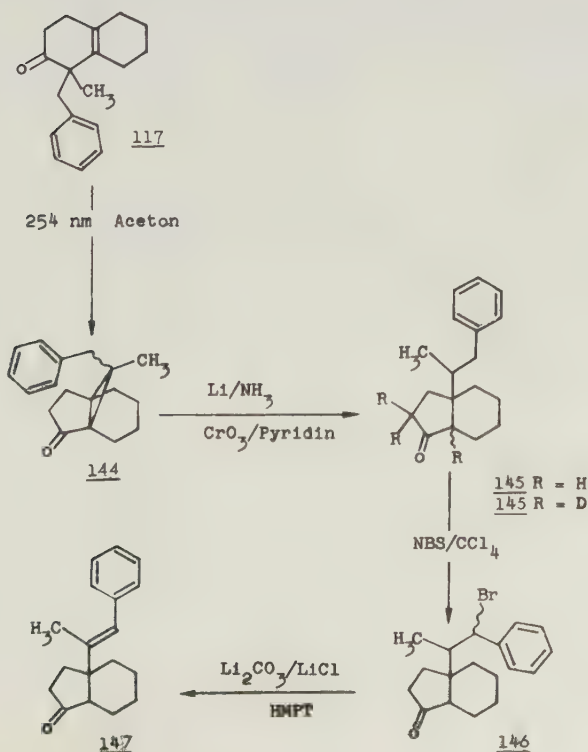
Die Bromierung der Benzylposition von 145 mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff ergab ein Gemisch der erythro- und threo-Stereoisomeren 146. Das verbleibende Benzylproton und die Methylgruppe von 146 sind im NMR-Spektrum durch je zwei Dublettsignale bei  $5,28$  und  $5,31\delta$  ( $J = 10\text{ Hz}$ ) bzw. bei  $0,9$  und  $1,0\delta$  ( $J = 6\text{ Hz}$ ) vertreten.

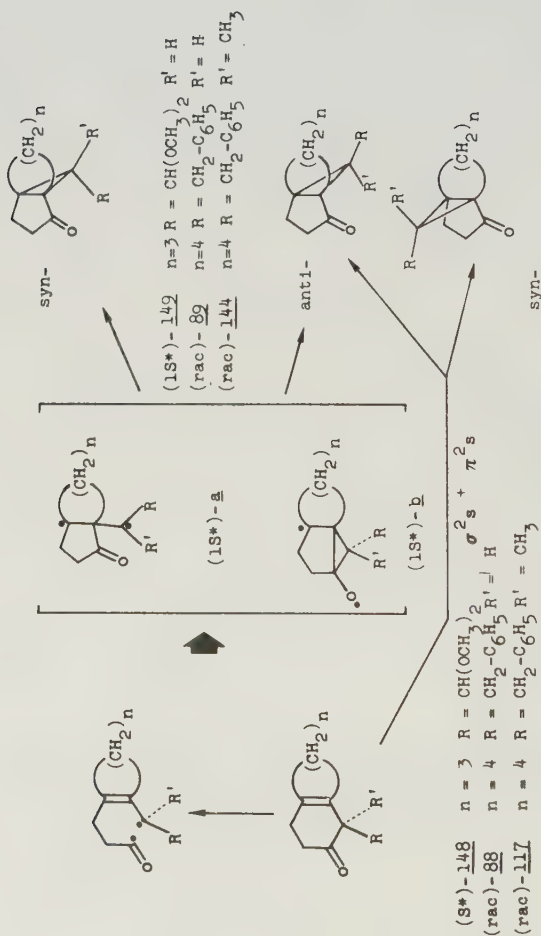
Die Dehydrobromierung von 146 mittels Lithiumcarbonat und Lithiumchlorid führte schliesslich zum Cyclopentanon 147, das im UV-Spektrum durch Absorptionen des Styrol-Chromophores bei  $241\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 6100$ ) und der Ketogruppe bei  $300\text{ nm}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 200$ ) sowie im IR-Spektrum durch eine Ketobande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet ist. Die Methylgruppe erscheint im NMR-Spektrum als fein gekoppeltes

Dublett bei 1,83 $\delta$ , während das olefinisch gebundene Protonensignal, dessen chemische Verschiebung auf ca 6,1 $\delta$  geschätzt werden kann, offenbar in den Bereich der aromatischen Signale verschoben ist.

Für die E-Doppelbindungskonfiguration der Formel 147 bestehen keine experimentellen Befunde. Die Zuordnung wurde hier lediglich unter Berücksichtigung der im entsprechenden Z-Isomeren äusserst grossen sterischen Hinderung getroffen.

Schema 57





Der stereochemische Verlauf der Oxadi- $\pi$ -methan-Umlagerung in  $\Delta^{1,9}$ -2-Octalonen wurde von Winter und Schaffner (57) anhand des im Schema 15 gezeigten Beispiels (148  $\rightarrow$  149) belegt. Bei der Bestrahlung von (S\*)- 148 entstanden die Stereoisomeren syn- und anti-(1S)- 149 mit identischer Konfiguration am C(1), die unter vollständiger Erhaltung der optischen Reinheit gebildet wurden. Dieses Resultat zeigt eindeutig, dass die Umlagerung nicht konzertiert ablaufen kann. Die  $\alpha$ -Spaltung als Alternative für den Reaktionsverlauf wurde wegen des Ausbleibens der Racemisierung der Photoprodukte ausgeschlossen.

Die Umlagerung muss also über die Zwischenprodukte a und/oder b verlaufen.

Die Reaktionen der Benzyloctalone 88  $\rightarrow$  89 und 117  $\rightarrow$  144 dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit einem analogen schrittweisen Reaktionsverlauf folgen.

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1. Allgemeines

Die Aufnahme der IR-SPEKTREN erfolgte in  $\text{CCl}_4$ -Lösung auf einem PERKIN-ELMER 257 Spektrometer. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben.

Die NMR-SPEKTREN wurden entweder auf einem PERKIN-ELMER R 12 (60 MHz) oder einem VARIAN XL Spektrometer (100 MHz) mit TMS als internem Standard gemessen. Chemische Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte und Kopplungskonstanten in Hertz angegeben. Charakterisierung der Signale: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, br. = breit, unstrukturiert.

Die UV-SPEKTREN wurden auf einem BECKMANN ACTA III Spektrometer aufgenommen. Die Absorptionsmaxima sind in nm mit den dazugehörigen  $\epsilon$ -Werten.

Die MS-SPEKTREN wurden auf einem VARIAN SM 1B Spektrometer aufgenommen. Die erste aufgeführte Massenzahl (m/e) entspricht dem Molekülion gefolgt von der Elementarkomposition in Klammern. Der Basispeak ist unterstrichen.

Für die CASCHROMATOGRAPHIE wurden PERKIN-ELMER 900 und 990 Gaschromatographen verwendet mit Helium als Trägergas (Durchfluss ca. 2 ml/Min. auf Kapillar-Kolonnen und ca. 70-150 ml/Min auf gepackten Kolonnen.)

Kapillarkolonnen: OV 17 150' x 0.01" PERKIN ELMER.

Gepackte Kolonnen: 10' x 3/8' oder 10' x 1/4' 5% SE-30,  
2% SE-30 oder 15% QF-1 auf Chromosorb G/AW/DMCS.

Die Integration der Peaks erfolge mit einem automatischen  
Digitalintegrator INFOTRONICS CRS-208.

Für die DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE wurden MERCK-Fertig-  
platten mit Fluoreszenzindikator verwendet. Die Flecken  
wurden durch UV-Licht und durch Besprühen mit konz.  
 $H_2SO_4$ ,  $KMNO_4$  oder mit Jod entwickelt.

Als PRAEPARATIVE DICKSCHICHTPLATTEN wurden MERCK-Fertig-  
platten (2 mm dick) verwendet.

Für die PRAEPARATIVE SAEULENCHROMATOGRAPHIE wurde Kieselgel  
60 MERCK (Korngrösse 0.05-0.2 mm) in Stufensäulen verwendet.

SCHMELZPUNKTE wurden in einem BUECHI SMP-20 Ölbad auf-  
genommen und sind nicht korrigiert. SIEDEPUNKTE sind nicht  
korrigiert.

UEBLICHES AUFARBEITEN heisst: Das Reaktionsgemisch wurde in  
Aether aufgenommen, die organische Phase mit ges. NaCl-Lö-  
sung gewaschen, über wasserfreiem  $MgSO_4$  getrocknet und das  
Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt.

Für die UV-BESTRAHLUNGEN gelten folgende Versuchsanordnungen: Als Lichtquellen für die Bestrahlung bei 254 nm diente ein Hg-Niederdruck-Ringbrenner (Mine allight PCQX1, Ultraviolet Products Incorporated ) mit magnetisch gerührten Probelösungen in zentral angeordneten Quarzröhrchen.

Für die Bestrahlungen bei  $>300$  nm wurden 125 W und 250 W-Hg-Hochdruckbrenner (Philips) verwendet, die in einem doppelwandigen, wassergekühlten Pyrexfinger montiert waren.

Für den Durchlässigkeitsbereich  $>340$  nm wurde zusätzlich ein externer Mantel (ca. 1 cm Schichtdicke) verwendet, der mit einer wässrigen Lösung von  $750 \text{ g NaBr} + 8 \text{ g Pb(NO}_3)_2$  pro Liter gefüllt war (opt. Dichte: 1,5 (340 nm), 0,6 (345) 0,03 (360)).

Die Bestrahlungen erfolgten nach Vorspülung mit Argon.

### 3.2 Herstellung der Diene 99, 100, 101 und 102

#### 2-Methylen-10-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octalin (99)

(zur Methode vgl. (46) )

1,5 g Triphenylmethylphosphoniumbromid wurden sorgfältig getrocknet, gemahlen, in 50 ml abs. Aether suspendiert und unter Rühren mit 1,7 ml einer 2,4 M Butyllithium-Lösung unter Argon versetzt. Die orange-gelbe Lösung wurde 0,5 Std. gerührt und anschliessend mit 760 mg 10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (54) in wenig Aether tropfenweise vermischt und 10 Std. gerührt. Die weisse Suspension wurde von Triphenylphosphoniumoxyd und Lithiumbromid abfiltriert und das Filtrat mit  $H_2O$  gewaschen, getrocknet und eingedampft. Anschliessend wurde die Lösung durch  $Al_2O_3$  (Akt. 3) vorge-reinigt und an Kieselgel in Hexan-Aether 1:9 chromatographiert, wobei 190 mg 99 erhalten wurden (25% Ausbeute).

NMR( $CCl_4$ ): 3,27/s+3,42/s, zwei  $H_3$ -CO; 4,38/s, H-CC(10);  
4,56/a+4,64/d,  $J_{ger} \sim 1-3$ ,  $H_2$ -CC(2); 5,92/br.s,  
 $J \sim 1$ , H-C(1).

IR ( $CCl_4$ ): 3060. 2820. 1660. 1600. 1450. 1105. 1075.  
880, 870.

UV (Hexan): 237 (22400).

MS: 222 ( $M^+$ ;  $C_{14}H_{28}O_2$ ), 147, 91, 77, 75.



2-Dicyanomethylen-10-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octalin (100)

(zur Methode vgl. (47))

432 mg (1,0 mMol) 10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalin (54) wurden in abs. Benzol gelöst und mit 360 mg (1,5 mMol) reinem Malonitril vermischt. Danach wurden 50 mg abs. Piperidin zugegeben und die weinrot gefärbte Lösung erst 12 Std. bei Zimmertemp. gerührt und darauf 2 Std. rückflusiert. Es wurde mit Wasser und ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und an Kieselgel in Hexan-Aether 1:2 chromatographiert, wobei 475 mg 100 erhalten wurden. Ausbeute: 90%. Smp: 118-119°.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 3,35/s + 3,50/s, zwei  $\text{H}_3\text{-CO}$ ; 4,45/br.s,  $\text{H-CC(10)}$ ; 6,52/br.s,  $\text{H-C(1)}$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2840, 2240, 1615, 1550, 1460, 1110, 1080.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 309 (33000).

MS: 272 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{16}\text{O}_2\text{H}_{20}\text{N}_2$ ), 241, 209, 197, 91, 75, 47, 45.

2-Methylen-cis-8,10-dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octalin (101)

Zu einer Suspension von 1,8 g (7,6 mMol) Triphenylmethylphosphoniumbromid in abs. Aether wurden 3,5 ml einer 2 M Butyllithium-Lösung unter Argon zugegeben und 1 Std. ge-

rührt. Darauf wurden 307 mg cis-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (59) in wenig Aether gelöst, langsam zugetropft und nach 4 Std. Rückfluss weitere 8 Std. bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abfiltriert und das Filtrat mit  $H_2O$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, auf  $0^\circ$  abgekühlt und vom ausgefallenen Triphenylphosphoniumoxyd abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Hexan durch  $Al_2O_3$  (Akt. 3) filtriert und an Kieselgel mit Hexan-Aether 9:1 chromatographiert, wobei 200 mg 101 erhalten wurden (58% Ausbeute).

NMR ( $CCl_4$ ): 1,06/s + 1,16/s,  $H_3$ -CC(8 und 10); 3,44/s + 3,46/s, zwei  $H_3$ -CO; 4,08/s, H-CC(8); 4,66/d,  $J_{gem} \sim 1-3$ ,  $H_2$ -CC(2); 5,92/br.s,  $J = 1$ , H-C(1)

IR ( $CCl_4$ ): 3075, 2815, 1630, 1590, 1450, 1110, 1080, 880, 870.

UV (Hexan): 240 (22500).

MS: 250 ( $M^+$ ;  $C_{16}H_{26}O_2$ ), 175, 119, 105, 75.

2-Aethyliden-cis-8,10-dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -  
octalin [ (E+Z)- 102 ]

---

(zur Methode vgl. (48))

Eine Suspension von 742 mg gut gemahlenem und getrocknetem Triphenyläthylphosphoniumbromid in 50 ml Aether wurde unter

Argon mit 1 ml einer 2 M Butyllithium-Lösung versetzt und 2 Std. kräftig gerührt. Nach der Zugabe von 133 mg cis-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (59) wurde die Lösung 12 Std. gerührt und der Aether darauf am Wasserstrahlvakuum vorsichtig abdestilliert und mit 80 ml abs. THF ersetzt. Der weisse Niederschlag war so besser löslich. Die Lösung wurde noch 2 Std. rückflusiert und danach mit  $H_2O$  und ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und auf  $0^\circ$  abgekühlt. Das Triphenylphosphoniumoxyd wurde abfiltriert. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan-Aether 9:1 erhielt man 100 mg eines Gemisches der (E+Z)-Isomeren 102 im Verhältnis 2:1 (nach G.C.). Ausbeute: 71%.

NMR ( $C_6D_6$ ) des (E+Z)-Gemisches: 1,14/s + 1,28/s, bzw. 1,17/s + 1,30/s,  $H_3$ -CC(8 und 10); 1,66/d und 1,67/d,  $J=7$ , zwei  $H_3$ -CCC(2); 3,27/s, zwei  $H_3$ -CO; 4,1/s, H-CC(8); 5,25/q bzw. 5,45/q,  $J=7$ , H-CC(2); 6,18/s bzw. 6,63/s, H-C(1).

IR ( $CCl_4$ ): 3020, 2820, 1115, 1080.

UV (Isooctan): 240 (19500), 246 (21400).

MS: 264 ( $M^+$ ;  $C_{17}H_{28}O_2$ ), 233, 232, 217, 189, 91.

### 3.2.1 Bestrahlung der Diene

#### Direkte Bestrahlung von 99

Eine Lösung von 100 mg 99 in 10 ml Methanol wurde mit Argon gut durchgespült und darauf mit 254 nm-Licht bestrahlt. Die Reaktion wurde mittels GC (5% SE-30 bei 200°) verfolgt. Nach 1,5 Std. war kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden und das GC zeigte stattdessen einen neuen Fleck. Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel mit Aether-Hexan 1:9 ergaben 25 mg von 103.

#### 2-Methyl-10-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,2;8,9}$ -hexalin (103)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,72/br.s,  $\text{H}_3\text{-CC}(2)$ ; 3,36/s, + 3,43/s, zwei  $\text{H}_3\text{-CO}$ ; 4,24/s,  $\text{H-CC}(10)$ ; 5,7/t,  $J=3$ ,  $\text{H-C}(8)$ ; 5,95/br.s,  $\text{H-C}(1)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2820, 2630, 1670, 1630, 1140, 1100, 1080, 890, 860.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 233 (20000).

MS: 222 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), 147, 75.

103 wurde mit pTsoH in Toluol vollständig zu 104 hydrolysiert.

2-Methyl-10-formyl- $\Delta^{1,2;8,9}$ -hexalin (104)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,72/br.s,  $\text{H}_3\text{-CC}(2)$ ; 3,43/s,  $\text{H-CC}(10)$ ;  
5,58/t,  $J=3$ ,  $\text{H-C}(8)$ ; 5,85/br.s,  $\text{H-C}(1)$ ;  
9,54/s,  $\text{H-CC}(10)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2720, 1720, 1670, 1630, 890, 860.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 240 (20000), Schulter bei 310 (30)..

MS: 176 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ ), 148, 147, 120, 105, 91.

Direkte Bestrahlung von 100

300 mg 100 in 40 ml Aethanol wurden bei 254 nm bestrahlt und die Bestrahlung mittels DS (Toluol-Aether 9:1) verfolgt. Nach 8 Std. wurde die Lösung vom entstandenen Niederschlag abfiltriert. Dabei wurden 40 mg Dimeres 105 erhalten. Das Filtrat wurde eingedampft und an Kieselgel mit Toluol-Aether 9:1 chromatographiert, was weitere 73 mg 105, 20 mg Dimeres 106 und 56 mg Ausgangsmaterial 100 ergab.

Dimeres 105      Smp: 240-242°

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,45/s, + 3,55/s, je zwei  $\text{H}_3\text{-CO}$ ; 4,63/s, zwei  $\text{H-CC}(10)$ ; 5,85/br.s, zwei  $\text{H-C}(1)$ ;  
1,0-3,0/m, 24 H.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2250, 1650, 1600, 1450, 1120, 1080, 960,  
890, 840.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 280 (16800).

MS: 544 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$ ), 543 (M-1), 515, 514, 513 (M-31),  
395 (M-151), 394 (M-150), 349, 348, 347 (M-197), 273,  
272 (M-272), 262, 241 (M-303), 209 (M-335), 197, 75.

Dimeres 106 Smp. 235-237°

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 3,42/s + 3,35/s, je zwei  $\text{H}_3\text{-CO}$ ; 3,92/s,  
zwei  $\text{H-CC(10)}$ ; 1,0-2,5/m, 26 H

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2240, 1600, 1450, 1130, 1110, 1090.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): leer oberhalb 200 nm.

MS: 544 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$ ), 543 (M-1), 397, 394 (M-150),  
272 (M-272), 241 (M-303), 209 (M-335), 197, 75.

Direkte Bestrahlung von 101 und (E+Z)-102

$1,6 \cdot 10^{-2}$  M Lösungen von 101 bzw. (E+Z)-102 in Isooctan wurden  
15 Std. bei 254 nm bestrahlt. Die GC- und DS-Kontrollen  
zeigten ein langsames Verschwinden der Ausgangsstoffe  
unter Bildung eines nicht identifizierbaren Rückstandes.  
Bestrahlungen über längere Zeiten, sogar bis zum vollständigen  
Umsatz der Edukte, führten zu keinen anderen definierten  
Photoprodukten.

### 3.3 Herstellung der Benzyloctalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115

#### 9-Hydroxy-10-benzyl-2-decanon 113

(zur Methode vgl. (50))

Ein Gemisch aus 12,52 g 2-Benzylcyclohexanon (112) und 0,3 ml einer äthanolischen 3 N NaOEt-Lösung wurde unter N<sub>2</sub> bei -10° gerührt; 5,4 g Methylvinylketon wurden langsam zugegeben. Das Ganze wurde 24 Std. gerührt. Extraktion mit Aether, zweimaliges Waschen mit ges. NaCl-Lösung und Trocknen lieferten eine mehlartige Masse, die nach Kristallisation aus Aether-Hexan 7,4 g 113 (43%) ergab. Smp: 130-132°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,7 + 3,3/AB, J=14, H<sub>2</sub>-CC(10); 7,0-7,4/m, 5 arom.H.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3610, 3460 breit, 3100, 3080, 3040, 1720, 1610, 1500, 1255, 1135, 710.

MS: 258 (M<sup>+</sup>; C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 240, (M-18), 167 (M-91), 92, 91.

#### 10-Benzyl-Δ<sup>1,9</sup>-2-octalon (87)

(zur Methode vgl. (51))

7,4 g 113 wurden mit 35 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 50 ml Dioxan 48 Std. bei Raumtemp. kräftig gerührt. Die Lösung wurde auf ein Gemisch von Aether und NaCl-Lösung gegossen und mit viel Aether extrahiert. Nach dem üblichen Aufarbeiten

wurde das Rohprodukt durch Destillation von Dioxan befreit und chromatographiert (Aether-Hexan 2:1). Man erhielt 5,5 g 87 (80% Ausbeute).

Smp: 77° (kristallisiert aus Aether).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,95 + 3,02/AB,  $J=14$ ,  $\text{H}_2\text{-C}(10)$ ; 5,91/br.s,  $\text{H-C}(1)$ ; 7,1 - 7,6/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3040, 1680, 1620, 1500, 710.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 235 (11300), 335 (34).

MS: 240 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$ ), 212 (M-28), 149 (M-91), 148 (M-92), 131, 91.

CH-Analyse: Ber. C 76,68      H 7,99%

Gef. C 76,70      H 7,98%

10-Benzyl-1,3,3,8,8-pentadeutero- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (87-d<sub>5</sub>)

240 mg 83 wurden in 10 ml abs. Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{D}_2\text{O}$  und 100 mg einer 40% NaOD/ $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung wurde das Gemisch 2 Std. am Rückfluss gekocht, dann mit Aether aufgenommen, zweimal mit je 10 ml  $\text{D}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und aus Aether umkristallisiert.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Es fehlen die Signale für  $\text{H}_2\text{-C}(8)$  und  $\text{H}_2\text{-C}(3)$  bei 2,25-2,95 und für  $\text{H-C}(1)$  bei 5,91.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): wie bei 87

MS: 245 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5=60\%$ ,  $d_4=26\%$ ,  $d_3=7\%$ ), 154, 153, 91.



1-Methyl-9-hydroxy-10-benzyl-2-octalon (114)

60 g 2-Benzylcyclohexanon wurden mit 5 ml einer 3 N äthanolischen EtONa-Lösung bei  $-10^{\circ}$  gerührt. 100 g Aethylvinylketon wurden zugetropft, und nach 12 Std. Rühren bei  $-10^{\circ}$  wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 58 g (66% Ausbeute) Rohprodukt: 114 erhalten und sofort weiterverarbeitet.

1-Methyl-10-benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (115)

58 g 114 wurden in 500 ml Toluol gelöst und mit 10 g p-Toluolsulfonsäure 8 Std. im Wasserabscheider gekocht. Nach dem Waschen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und der Aufarbeitung wurde das Produkt an Kieselgel (Toluol-Aether 9:1) chromatographiert. Es wurden 43 g 115 erhalten (78% Ausbeute).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,75/s,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 2,8 + 2,96/AB,  $J=14$ ,  $\text{H}_2\text{-CC}(10)$ ; 6,8-7,4/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3040, 1680, 1610, 1500, 710.

UV (Hexan): 245 (18700), 324 (40).

MS: 254 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}$ ), 163 (M-91), 92, 91, 79, 78, 77, 65.

### 3.3.1. Bestrahlung der Benzyloctalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115

Direkte Bestrahlungen von 87 und 115. Qualitative Versuche.

- 1)  $4,0 \cdot 10^{-2}$  M durch Durchspülen mit Argon entgaste Lösungen von 87 und 115 in Isooctan wurden in 2 ml-Quarzröhrchen bei 254 nm mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch (5% SE-30 bei 240°) und gleichzeitig mittels DS (Aether Hexan 2:1) verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wurden im Falle von 87 zwei Produkte (88 und 89) beobachtet. 115 gab nur 117.
  
- 2)  $4,2 \cdot 10^{-2}$  M durch Durchspülen mit Argon entgaste Lösungen von 87 und 115 in Isooctan wurden in 2 ml-Pyrexröhrchen mit einer 250 W Hg-Hochdrucklampe bei  $\geq 300$  nm bestrahlt. Die Reaktion wurde mittels GC und DS (gleiche Bedingungen wie oben) verfolgt. Nach 60 Std. Bestrahlung bildete sich im Falle von 87 als einziges Produkt 91. 115 blieb auch bei längeren Bestrahlungszeiten unverändert.

Präparative Bestrahlung von 87 bei  $\geq 300$  nm

200 mg 87 wurden in 25 ml Isooctan gelöst und bei  $\geq 300$  nm in einem 20 ml-Pyrexröhrchen während 36 Std. bestrahlt.

Nach der Bestrahlung wurde das Lösungsmittel vorsichtig eingedampft und der Rückstand an Kieselgel schnell chromatographiert (Benzol-Essigester 9:1). Es wurden 36 mg 10-Benzyl- $\Delta^{8,9}$ -2-octalon (91) isoliert, das beim Stehen allmählich zum Ausgangsketon zurückisomerisiert.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,8-2,9/AB,  $J=14$ ,  $\text{H}_2\text{-CC}(10)$ ; 5,4/br.s,  $\text{H-C}(8)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3040, 1715, 1680, 1630, 1500, 710.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 210 (2350) Schulter 295 (300).

MS: 240 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 212 (M-28), 149 (M-91), 148 (M-92), 121 (M-119), 91, 79, 77, 67, 65.

#### Triplettsensibilisierungs-Versuche

Lösungen von 0,04 M 87 in Benzol, Benzol mit Acetophenon (0,5 M), sowie von 0,06 M 87 in t-Butylalkohol mit Acetophenon (0,5 M) wurden mit Wellenlängen  $\geq 340$  nm bestrahlt.

Nach GC-Analyse ergaben die sensibilisierten Bestrahlungen ausschliesslich die Bildung von 91. 88 entstand dabei nicht.

Präparative Bestrahlung von 87 bei 254 nm

Eine Lösung von 200 mg 87 in 200 ml Isooctan wurde durch Durchspülen mit Argon entgast und mit 254 nm einer Hg-Niederdrucklampe 1,5 Std. bestrahlt. Die Reaktion wurde mittels GC (5% SE-30) und DS (Aether-Hexan 2:1) verfolgt. Nach dem vollständigen Verschwinden des Ausgangsmaterials wurde das Bestrahlungsgemisch an Kieselgel mit Aether-Hexan 2:1 chromatographiert, wobei 30 mg 88 und 10 mg eines Stereoisomerengemisches von syn- und anti-89 = 1,5:1,0 erhalten wurden.

1-Benzyl- $\Delta^{9,10}$ -2-octalon (88)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,5-3,5/m, (12 H); 2,7-3,5/ABC, H-C(1) und  $\text{H}_2\text{-CC}(1)$ ; das ABC-System konnte mit Hilfe des Shift-Reagens  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  analysiert werden (siehe theoretischer Teil); 7,0-7,5/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3050, 1725, 705.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 213 (4600), 248 (1253), 280 (431).

MS: 240 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 212 (M-28), 149 (M-91), 148 (M-92), 121 (M-119), 167 (M-133), 91, 79, 77, 67, 65.

Syn- und anti-10-Benzyltricyclo [4.3.1.0] decan-7-on (89)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,8-2,6/m, 13 H; 1,60/t,  $J=7$ , H-C(10) sowie 1,62/t,  $J=7$ , H-C(10); 2,76/d,  $J=7$ ,  $\text{H}_2\text{-CC}(10)$ , sowie 2,85/d,  $J=7$ ,  $\text{H}_2\text{-CC}(10)$ . Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 2,76 entkoppelte die Signale bei 1,60 ( $\rightarrow s$ ) und 1,62 ( $\rightarrow s$ ). Einstrahlung bei 1,6 entkoppelte die Signale bei 2,76 ( $\rightarrow s$ ) und 2,85 ( $\rightarrow s$ ); 7,0-7,5/m, 5 arom. H

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3050, 1725, 1500, 710.

MS: 240 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 149 (M-91), 148 (M-92), 107 (M-133), 91, 58, 43.

1-Benzyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (116)

100 mg **88** wurden mit einer 60% methanolischen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur gerührt und die Isomerisierung mittels GC verfolgt. Nach 80% Umsatz (stationäres Gleichgewicht) wurde die Lösung wie üblich aufgearbeitet und chromatographiert (Aether-Hexan 2:1). Ausbeute 80 mg **116**.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 3,6/br.s,  $\text{H}_2\text{-CC}(1)$ ; 6,8-7,2/br., 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3070, 3040, 1680, 1600, 1500, 870, 700.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 250 (10200).

MS: 240 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 212 (M-28), 149 (M-91), 148 (M-92), 131, 91.

Präparative Bestrahlung von **87**-d<sub>5</sub> bei 254 nm

Eine Lösung von 150 mg **87**-d<sub>5</sub> in 15 ml Isooctan wurde mit Argon entgast und darauf mit 254 nm bis zum 90% Umsatz bestrahlt. Chromatographie an Kieselgel mit Aether-Hexan 2:1 lieferte 30 mg **88**-d<sub>5</sub> und 32 mg **89**-d<sub>5</sub>.

1-Benzyl- $\Delta^{9,10}$ -1,3,3,8,8-pentadeutero-2-octalon (**88** d<sub>5</sub>)

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,0-2,3/m, (8 H); 2,92 + 3,16/AB,  $J=14$ ,  
 $\text{H}_2\text{-CC}(1)$ ; 7,0-7,5/m, 5 arom. H. Zwischen  
2,1-2,5 fehlen diverse Signale, die im  
Spektrum von **88** auftreten.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): Diverse Banden bei 2100-2240, sonst wie das  
Spektrum vom **88**.

MS: d<sub>5</sub>=60%, d<sub>4</sub>=26%, d<sub>3</sub>=7%.

Syn- und anti-10-Benzyl-5,5,8,8,10-pentadeuterotricyclo-  
[4,3,1,0]decan-7-on (89 d<sub>5</sub>)

---

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,0-2,5/m, zweimal 8 H; 2,78/s, H<sub>2</sub>-CC(10);  
2,85/s, H<sub>2</sub>-CC(10); 7,0-7,5/m, zweimal  
5 arom. H.

IR (CCl<sub>4</sub>): zusätzliche Banden zwischen 2100-2200, sonst  
wie das Spektrum von 88.

MS: d<sub>5</sub>=60%, d<sub>4</sub>= 26%, d<sub>3</sub>=7%.

Die basische Hydrolyse von 89-d<sub>5</sub> mit einer Lösung von  
20% KOH in Methanol ergab nach der üblichen Aufarbeitung  
und chromatographischen Reinigung 89-d<sub>3</sub>.

MS: d<sub>3</sub>=85%; d<sub>2</sub>=14%.

Direkte Bestrahlung von 115 bei  $\geq 300$  nm

---

0,03 M-Lösungen von 115 in Isooctan, Benzol und t-Butyl-  
alkohol wurden mit Wellenlängen  $>300$  nm bestrahlt. Es  
trat keine Veränderung von 115 auf.

Sensibilisierte Bestrahlung von 115 bei  $\geq 340$  nm

0.03 M-Lösungen von 115 in Benzol mit Acetophenon (0.5 M) sowie in t-Butylalkohol mit Acetophenon wurden bei  $\geq 340$  nm bestrahlt. Die langsame Zersetzung von 115 zeigte kein nachweisbares Produkt im GC (5% SE-30).

Präparative Bestrahlung von 115 bei 254 nm

Eine Lösung von 1,0 g 115 in 100 ml Isooctan ( $3,6 \cdot 10^{-2}$  M) wurde 1,5 Std. mit 254 nm bestrahlt und anschliessend an Kieselgel mit Benzol-Essigester 9:1 chromatographiert. Neben 500 mg Ausgangsmaterial 115 wurden 300 mg 1-Benzyl-1-methyl- $\Delta^{9,10}$ -2-octalon (117) isoliert.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,25/s,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 2,78 + 3,10/AB,  $J=14$ ,  
 $\text{H}_2\text{-CC}(1)$ ; 6,9-7,5/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3040, 3020, 1710, 1600, 1490, 1445, 700.

Raman: vgl. theoretischer Teil.

UV (Hexan): 225 (2500), 247 (1030), 252 (944), 256 (790)  
265 (571), 285 (162).

MS: 254 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}$ ), 163 (M-91), 162 (M-92), 135, 121, 91.



3.4 Direkte und sensibilisierte Bestrahlungen von 88 und 117

Qualitative Versuche

Je 2,3·10 M-Lösungen von 88 und 117 wurden in Isooctan und Aceton bei 254 nm bestrahlt.

Nach dem vollständigen Umsatz wurden die Lösungen durch NMR analysiert. 88 bildete syn- und anti-89 und 117 bildete syn- und anti-144

Präparative Sensibilisierung von 117

222 mg 117 wurden in 200 ml Aceton gelöst und 3 Std. bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt. Chromatographie auf Kieselgel lieferte 94 mg eines Stereoisomerengemisches von syn- und anti-144 = 1,2:1,0.

Syn- und anti-10-Benzyl-1-methyltricyclo [4,3.1.0] iscan-7-on (144)

---

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0,98/s, zweimal  $\text{H}_3\text{-CC}(10)$ ; 2,7/s+2,8/s;

7,0-7,5/m, zweimal 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3040, 3020, 1710, 1600, 1490, 1445, 710.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 244 (1070), 258 (610), 264 (470), 390 (268)

### 34.1 Strukturaufklärung von **144**

9(1-Methyl-2-phenyläthyl)-1-hydrindanon ( **145** )

zur Methode vgl. ( 9 )

90 mg (0,35 mMol) syn- und anti-**144** wurden in 5 ml abs. Aether gelöst und zu einer Lösung von 80 mg (11 mMol) Li in 10 ml flüssigem Ammoniak bei etwa  $-80^{\circ}$  zugetropft. Dann wurde 2 Std. gerührt. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde mit etwas festem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  neutralisiert und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mit Pyridinchromat nachoxydiert. Dabei wurden 74 mg Rohprodukt zu einer Lösung von 280 mg (2,8 mMol)  $\text{CrO}_3$  und 400 mg (5,6 mMol) Pyridin in Methylenchlorid zugegeben und 2 Std. gerührt. Das Gemisch wurde in 400 ml Aether aufgenommen, durch Celit von Pyridinchromat abfiltriert, eingedampft, mit Toluol aufgenommen und das Pyridin azeotropisch entfernt. Filtration durch neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. 3) und Chromatographie auf der Dickschichtplatte (Bz-EE 9:1) lieferten 37 mg **145**

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0,7/d,  $J=6$ ,  $\text{H}_3\text{-CC}(9)$ ; 2,4-3,1/m,  $\text{H}_2\text{-CCC}(9)$ ;

6,7-7,3/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3050, 1735, 1600, 1500, 870, 710.

MS: 256 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}$ ), 165 ( $\text{M}-91$ ), 150 ( $\text{M}-106$ ), 137 ( $\text{M}-119$ ),

91, 58, 53.

145-d<sub>3</sub>: die alkalische Deuterierung von 144 in NaOD/D<sub>2</sub>O (siehe S. 91) ergab 145-d<sub>3</sub> (d<sub>1</sub>=5%, d<sub>2</sub>=30%, d<sub>3</sub>=60%).

9(1-Methyl-2-brom-2-phenyläthyl)-1-hydrindanon (146)

(zur Methode vgl. (58))

37 mg (14 mMol) 145 gelöst in 50 ml CCl<sub>4</sub> wurden mit 266 mg (1,5 mMol) N-Bromsuccinimid und 10 mg Benzoylperoxyd versetzt. Die Lösung wurde langsam erwärmt, bis die Reaktion ansprang, worauf eine weitere Std. rückflusiert wurde. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Succinimid abfiltriert, das Filtrat eingedampft und das Rohprodukt auf der Dickschichtplatte mit Benzol chromatographiert. Es wurden 48 mg (90%) eines Stereoisomerengemisches von erythro- und threo-146 (im Verh. 1:1) erhalten.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 0,9/d, J=6, H<sub>3</sub>-CCC(9); 1,0/d, J=6, H<sub>3</sub>-CCC(9);  
1,0-2,8/m, zweimal 14 H; 5,28/d, J=10,  
H-CCC(9); 5,31/d, J=10, H-CCC(9); 6,8-7,1,  
zweimal 5 arom. H.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3100, 3080, 3050, 1740, 1600, 1500, 870, 710.

MS: 338, 336 (M<sup>+</sup>; C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O Br), 257 (M-79), 255 (M-81),  
167 (M-171), 165, 139 (M-199), 135.

9(E-1-Methyl-2-phenyläthenyl)-1-hydrindanon (147)

(zur Methode vgl. (59))

48 mg (0,14 mMol) Bromketon 146 wurden in frisch destilliertem Hexamethylphosphortriamid (HMPT) gelöst, mit 18 mg (0,42 mMol) Lithiumchlorid und 30 mg (0,40 mMol) Lithiumcarbonat versetzt und 12 Std. auf 110° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Äther extrahiert und die organische Phase mit 7% HCl, Wasser und ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Trocknen und Eindampfen lieferten 30 mg 147 (82,5%).

NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,83/s, H<sub>3</sub>-CCC(9); 0,8-2,5/m, 13 H; 6,28/s, H-CCC(9); 6,8-7,2/m, 5 arom. H.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3100, 3080, 3050, 1740, 1630, 1600, 1500.

UV (CH<sub>3</sub>OH): 241 (6100). 300 (200).

MS: 254 (M<sup>+</sup>; C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O), 239 (M-15), 152 (M-102), 91, 58. 43.

3.5 Stereoselektive Synthese der 10-Acetoxyphenylmethyl-1-methyloctalone (R\*)-144 und (S\*)-144

1-Methyl-10-carbäthoxy-Δ<sup>1,9</sup>-2-octalon (130)

(zur Methode vgl. (60))

15 g (0,12 Mol) Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (129) wurden in 100 ml abs. EtOH gelöst, mit 8 g (0,11 Mol)

Aethylvinylketon versetzt und dazu 6 ml einer Alkoholatlösung (vorbereitet aus 3 g Na in 250 ml abs. EtOH) zugetropft.

Es wurde 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, nochmals 15 ml Aethanolatlösung zugegeben und weiter 48 Std. gerührt.

Nach der Extraktion mit Methylenchlorid und üblichem Aufarbeiten wurde das Rohprodukt bei 0,1 Torr/114° destilliert. Man erhielt 15 g 130 (70%).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 1,26/t + 4,13/q,  $J=7$ ,  $\text{H}_5\text{-C}_2\text{O}$ ; 1,73/s,  $\text{H}_3\text{-C}(1)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1735, 1685, 1680, 1235, 1190.

MS: 236 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ), 221, 163, 162, 147, 145, 135, 107, 105, 93, 91.

1-Methyl-2-äthylendioxy-10-carbäthoxy- $\Delta^{8,9}$ -octalin (131)

(zur Methode vgl. (61))

Ein Gemisch aus 7,4 g (33 mmol) Enonester 130 und 20 g (320 mmol) Äthylenglykol (destilliert und getrocknet über  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) wurden in 500 ml Toluol (über Na destilliert) gelöst. Nach der Zugabe von 600 mg p-TsOH wurde die Lösung unter Rühren am Rückfluss gekocht und die Reaktion durch GC (5% SE 30 bei 220°) verfolgt. Nach 120 Std. Rückfluss

wurde ein Umsatz von ca. 90% erreicht. Die organische Phase wurde vorsichtig aufgetrennt, mit  $K_2CO_3$  getrocknet und durch  $Al_2O_3$  (Akt. 1<sup>e</sup> vorgereinigt. Chromatographie an Kieselgel und Benzol-Aether 9:1 lieferte 7,5 g (85%) reines Ketal (131).

NMR ( $CCl_4$ ): 0,9/d, J=6,  $H_3-CC(1)$ ; 1,18/t + 4,02/q, J=7,  $H_5-C_2O$ ; 3,75/s,  $H_4-C_2O_2$ , ca. 5,41/m, H-C(8).

IR ( $CCl_4$ ): 2990, 2960, 1730, 1260, 1236, 1205, 1160, 1110, 1090.

MS: 280 ( $M^+$ ;  $C_{16}H_{24}O_4$ ), 252, 230, 207, 163, 161, 145, 135, 105, 99, 91, 86.

1-Methyl-2-äthylendioxy-10-hydroxymethyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (132)

1,3 g (50 mMol) 131 wurden in 100 ml abs. Aether gelöst, mit 110 mg (2,8 mMol)  $LiAlH_4$  über Nacht gerührt und anschliessend 4 Std. am Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde langsam und tropfenweise mit einer ges.  $NH_4Cl$ -Lösung versetzt, bis der Ueberschuss an  $LiAlH_4$  gerade zerstört war. Nach der Trocknung mit  $MgSO_4$  und Eindampfen erhielt man ein farbloses Öl, das spontan kristallisierte. Smp. 84-86°.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0,9/d,  $J=7$ ,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 3,46/s,  $\text{H}_2\text{-CC}(10)$ ; 3,61/s,  
 $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ; 5,5/br.,  $\text{H-C}(8)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3700, 3360, 3100 (breit) 3040, 2960, 2890,  
1112, 1080, 1055, 1030.

MS: 238 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ), 208, 194, 163, 146, 99, 86, 79, 55.

1-Methyl-2-äthylendioxy-10-formyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (133)

(zur Methode vgl. (61))

Zu einem Gemisch von 200 ml frisch destilliertem und getrocknetem Methylenchlorid und 4,3 g (64 mMol) über KOH getrocknetem Pyridin wurden 3,5 g (35 mMol)  $\text{CrO}_3$  langsam zugegeben. Nach 0,5 Std. wurden 1,0 g 132 in 20 ml Methylenchlorid zugetropft und 2 Std. gerührt. Die Chromsalze wurden mit 1 Liter Aether ausgefällt und durch Celit abfiltriert. Pyridin wurde mit Toluol durch azeotrope Destillation entfernt. Filtration durch neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. 3) und Chromatographie (Bz-EE 4:1) lieferten 700 mg 133 (70%).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0,9/d,  $J=6$ ,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 3,7/s,  $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ; ca.  
5,50/br.,  $\text{H-C}(8)$ ; 9,4/s,  $\text{H-CC}(10)$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3680, 3060, 2980, 2880, 2840, 2790, 1715,  
1125, 1085, 1070.

MS: 236 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ), 222, 208, 206, 149, 107, 105,  
99, 91, 86, 79, 55.

(R\*)- und (S\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-hydroxyphenyl-  
methyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (134)

---

117 mg (0,5 mMol) 133 wurden in 50 ml abs. Aether gelöst und unter Argon bei  $-80^{\circ}$  zu 0,5 ml (10 mMol) einer 2 M-Hexanlösung von Phenyllithium getropft. Nach 2 Std. wurde die Lösung bis auf  $-10^{\circ}$  erwärmt und aufgearbeitet, indem auf eine ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegossen, mit Aether extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und chromatographiert (Aether - Hexan 2:1) wurde. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

1) 6,5 mg Ausgangsmaterial 133

2) 25 mg (R\*)-134, Smp  $170-172^{\circ}$

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,0/d,  $J=6$ ,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 3,83/s,  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$ ;  
3,1/br.m,  $\text{H-C}(1)$  5,3/s,  $\text{H-CC}(10)$ ; 5,60/br.s,  
 $\text{H-C}(8)$ ; 7,0-7,4/m, 5 arom. H. Doppelresonanz  
durch Einstrahlung bei 1,0 entkoppelte das  
Signal bei 3,1 ( $\rightarrow$ br.d,  $J=2$ ).

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3540, 3080, 3060, 3030, 2980, 2840, 1600,  
1500, 1450, 1090, 950, 715.

MS: 314 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$ ), 208, 179, 146, 99, 86, 73.

CH-Analyse: Ber. C: 76,44 H:8,38%

Gef. C: 76,43 H:8,28%



3) 62 mg (S\*)-134. Smp 130-131°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,08/d, J=6, H<sub>3</sub>-CC(1); 2,8/m, H-C(1);  
2,92/s, H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5,18/s, H-CC(10); 5,90/br.s,  
H-C(8); 7,0-7,4/m, 5 arom. H.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3610, 3400-3600 (br.), 3100, 3070, 3040,  
2990, 2850, 1600, 1500, 1090, 1050, 920, 720.

MS: wie dasjenige von (R\*)-134.

(R\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-acetoxyphenylmethyl-  
 $\Delta^{8,9}$ -octalin 141)

---

60 mg (R\*)-134 wurden in 1,0 ml Pyridin-Acetanhydrid  
1:1 über Nacht bei Zimmertemperatur acetyliert, dann  
wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung aufgearbeitet. Ver-  
bleibendes Pyridin wurde mit Toluol durch azeotrope Destilla-  
tion entfernt. 40 mg 141 (65%) wurden erhalten.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 0,98/d, J=7, H<sub>3</sub>-CC(1); 2,06/s, H<sub>3</sub>-CCO; ca.  
3,0/br.m, H-C(1); 3,82/br.s, H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
5,5/br., H-C(8); 6,35/s, H-CC(10); 6,65-  
7-35/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3060, 3030, 2970, 2830, 1745, 1600,  
1500, 1200, 1190, 1155, 1120, 1080, 1025,  
715, 700.

MS: 356 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ ), 296, 257, 207, 108, 99.

(S\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-acetoxymethyl-  
 $\Delta^{8,9}$ -octalin (141)

---

Das Diastereomere (S\*)-134 wurde analog zu (R\*)-134 aus  
100 mg (S\*)-129 hergestellt. Man erhielt 60 mg (60%)  
an (S\*)-134.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 0,85/d,  $J=7$ ,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 1,85/s,  $\text{H}_3\text{-CCO}$ ;  
ca. 2,6/br.,  $\text{H-C}(1)$ ; 3,82/br.s,  $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ;  
5,6/br.m,  $\text{H-C}(8)$ ; 6,24/s,  $\text{H-CC}(10)$ ; 6,65-  
7,35/m, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3060, 3030, 2970, 2830, 1745, 1600, 1500,  
1200, 1190, 1155, 1130, 1080, 1025, 715, 700.

MS: wie dasjenige von (R\*)-141.

(S\*)-1-Methyl-10-acetoxyphenylmethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (143)

50 mg (S\*)-141 wurden in 5 ml Aceton mit 2 ml H<sub>2</sub>O und 100 mg p-TsOH 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Uebliches Aufarbeiten ergab 40 mg (S\*)-143.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,75/s, H<sub>3</sub>-CC(1); 2,13/s, H<sub>3</sub>-CCO; 6,30/s, H-CC(10); 6,8-7,3/m, 5 arom. H.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 3060, 3040, 1760, 1680, 1625, 1500, 1230, 1030, 710.

UV (CH<sub>3</sub>OH): 259 (13800), 290 (30)

MS: 312 (M<sup>+</sup>; C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>), 244, 243, 206, 164, 149, 107, 91, 79, 77.

(R\*)-1-Methyl-10-acetoxyphenylmethyl- $\Delta^{8,9}$ -2-octalon (142)

60 mg (R\*)-141 wurden (analog zu (S\*)-141 mit 2 ml H<sub>2</sub>O und 100 mg p-TsOH behandelt. Es wurde (R\*)-142 erhalten.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 1,16/d, J=7, H<sub>3</sub>-CC(1); 2,08/s, H<sub>3</sub>-CCO; 3,6/m, H-C(1); 5,6/br., H-C(8); 6,36/s, H-CC(10); 7.25/s, 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3060, 2830, 1740, 1725, 1230, 1050,  
1025, 710, 700.

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): 210 (3200), Schulter 300 (300).

MS: 312 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ), 252, 206, 164, 149, 146, 107, 91,  
79, 77.

(R\*)-1-Methyl-10-acetoxypheylmethyl- $\Delta^{1,9}$ -2-octalon (143)  
(zur Methode vgl. (56) )

200 mg (R\*)-142 wurden mit 25 mg 2 N HCl und 2 ml Aceton  
bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Man erhielt 67 mg  
(R\*)-143.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,75/s,  $\text{H}_3\text{-CC}(1)$ ; 1,82/s,  $\text{H}_3\text{-CCO}$ ; 6,32/s,  
 $\text{H-CC}(10)$ ; 7,28-7,5/br., 5 arom. H.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080, 3060, 3030, 1745, 1650, 1630, 1230,  
1050, 710.

CH-Analyse: Ber. C 76,70 H 7,98%

Gef. C 76,44 H 7,99%

UV und MS: gleich wie diejenigen von (S\*)-143.

### 3.5.1 Photolyse der Acetate (R\*)- und (S\*)-143

$0,5 \cdot 10^{-2}$  M Lösungen von (R\*)- und (S\*)-143 in Methanol

bzw. Isooctan wurden mit Argon vorgespült und mit 254 nm bestrahlt. Die DS-Kontrolle zeigte keine wesentliche Aenderung der Ausgangsverbindungen.

### 3.6 Synthese der Mesylate (R\*)- oder (S\*)-135

(R\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-methansulfonyloxy-phenylmethyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (135)

(zur Methode vgl. (53))

45 mg (R\*)-134 wurden in 100 ml Methylenchlorid (durch basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abfiltriert) gelöst und bei  $-10^\circ$  mit 60 mg Methansulfonylchlorid und 200 mg Triäthylamin versetzt. Nach 2 Std. Rühren wurde das Gemisch auf  $\text{NaHCO}_3$ /Eis gegossen und mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen wurden 70 mg rohes (R\*)-135 erhalten.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 3,0/s,  $\text{H}_3\text{-C}\text{SO}_3$ ; 3,8/s,  $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ; 5,3-5,8/m,  
 $\text{H-CC(10) + H-C(8)}$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3040, 1360, 1340, 1130, 1100,  
950, 710.

(S\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-methansulfonyloxy-phenylmethyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (135)

---

zur Methode vgl. (53)

(S\*)-134 wurde (analog zu (R\*)-135) aus 60 mg (S\*)-134 mit Methansulfonylchlorid und Pyridin in Methylenchlorid hergestellt.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 2,9/s,  $\text{H}_3\text{-CSO}_3$ ; 3,8/s,  $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ; 5,3-5,8/m,  
 $\text{H-CC(10)} + \text{H-C(8)}$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3080, 3040, 1360, 1340, 1130, 1100,  
950, 710.

### 3.6.1 Versuch der Reduktion von (S\*)- und (R\*)-135 mit $\text{LiAlH}_4$

45 mg von (S\*)-135 wurden in 100 ml abs. Aether gelöst und mit 11 mg  $\text{LiAlH}_4$  bei  $-80^\circ$  langsam auf Raumtemperatur erwärmt und schliesslich 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Uebliches Aufarbeiten ergab 23 mg von einem komplexen Gemisch, das aber keine Spur vom gewünschten (S\*)-1-Methyl-2-äthylendioxy-10-benzyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (136) enthielt. 40 mg von (R\*)-135 wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  in Aether ähnlich behandelt und ergaben auch keineswegs das erwartete Produkt (R\*)-136 sondern ein nicht identifizierbares Gemisch.

### 3.6.2 Synthese der Mesylate (R\*)- oder (S\*)-139

(R\*)- und (S\*)-2-Aethylendioxy-10-hydroxyphenylmethyl-  
 $\Delta^{8,9}$ -octalin (138)

---

1,8 g (8,1 mMol) 2-Aethylendioxy-10-formyl- $\Delta^{8,9}$ -octalin (137) in 500 ml abs. Aether wurden bei  $-80^{\circ}$  mit 4,5 ml (90 mMol) einer 2 M Phenyllithium-Lösung tropfenweise versetzt. Danach wurde 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde mit Aether extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Aether-Hexan 2:1 ergaben:

1) 1,0 g (R\*)-138

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,23/s, H-C(10); 5,60/br.s, H-C(8); 7,1-7,6/m, 5 arom. H. 4,0/s,  $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$ ;

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3610, 3600-3400 (breit), 3100, 3080, 3040, 1130, 1100, 710.

MS: 300 ( $\text{M}^+$ ;  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ), 193, 192, 179, 146, 99, 86.

2) 400 mg (S\*)-138

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,18/s, H-C(10); 5,94/br.s, H-C(8); 7,1-7,6/m, 5 arom. H. 4,0/s,  $\text{H}_4\text{-C}_2\text{O}_2$ ;

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3610, 3600-3400, 3100, 3080, 3040, 1130,  
1100, 710.

MS: wie dasjenige von (R\*)-138

### 3.6.3 Versuch der Reduktion von (R\*)- und (S\*)-138

(zur Methode vgl. (54, 55))

300 mg (10 mMol) (R\*)-138 in 25 ml Äthanol wurden bei  $0^\circ$  unter Argon mit 0,5 ml (10 mMol) Methyllithium tropfenweise versetzt. Nach 30 Min. Rühren fiel das entsprechende Alkoholat aus. 300 ml Methansulfonylchlorid wurden bei  $-80^\circ$  zugetropft und weitere 2 Std. bei dieser Temperatur gerührt, bevor vom entstandenen Lithiumchlorid abgefiltert wurde. Der Äther wurde durch abs. THF ersetzt und bei  $-80^\circ$  wurden 1,2 ml (1,2 mMol) einer 1 M  $\text{LiEt}_3\text{BH}$ -Lösung schnell eingespritzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, auf Zimmertemperatur erwärmt und 1 Std. am Rückfluss gekocht. Das überschüssige  $\text{LiEt}_3\text{BH}$  wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und mit 10 ml 2 N NaOH + 10 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert. Die organische Phase wurde mit viel Äther extrahiert und mit viel  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Übliches Aufarbeiten ergab 200 mg von (R\*)-138.

100 mg (S\*)-138 wurden unter identischen Bedingungen mit Superhydrid reduziert und ergaben 80 mg von (S\*)-138



### 3.7 Bestimmung der Quantenausbeuten

$6,4 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M-Lösungen von 87 in Isooctan wurden sorgfältig mit Argon entgast und in einem elektronisch integrierenden Aktinometer <sup>(62)</sup> mit 254, 265 und 275 nm bestrahlt. Die absorbierte Quantenzahl (in milli-Einsteins) wurde für jede Wellenlänge bei verschiedenen Umsätzen gemessen, gemittelt und daraus ~~den~~ auf Nullumsatz extrapolierten Wert der Quantenausbeute bestimmt. Die Produktenbildung sowie Eduktabnahme wurden durch GC-Analyse (Kapillarkolonne OV 16) und elektronische Integration gemessen.

Die Bestimmung der Quantenausbeuten bei 366 nm erfolgte mit 0,033 bzw. 0,036 M Lösungen von 87 in Benzol bzw. Isooctan oder t-Butylalkohol durch NMR-Technik. Dabei wurden die Integralintensitäten der olefinischen Protonen H-C(9) und H-C(8) des **Eduktes** bzw. Photoproduktes gemessen.

0,08 M Lösungen von 114 in Hexan wurden vorentgast (vide supra) und mit 254 nm bestrahlt. Die absorbierte Quantenzahl wurde gemessen und die daraus resultierende Quantenausbeute wurde bei verschiedenen Umsätzen mittels GC-Analyse (5% SE 30 Kolonne) bestimmt.

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem photochemischen Verhalten von einigen 5-Dimethoxymethyl-1,3-dienen der Octalinreihe. Für diesen Zweck wurden die Diene 99, 100, 101 und 102 aus den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen (54 und 59) hergestellt und anschliessend bestrahlt. Die Bestrahlung zeigt dass die Diene 99 bis 102 sich vollkommen anders verhalten als die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen.

Das Dien 99 ergab in Metanollösung ausschliesslich das Isomere 103, welches formal aus einer 1,5 Wasserstoff-Verschiebung entstand. Das Dien 100 lieferte in Aethanollösung einzig die zwei Dimeren 105+106, während 101 und 102 lediglich polymerisierten. Es ist also keine Parallelität der photochemischen Umwandlungen der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -angeregten Diene mit den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Prozesse der entsprechenden Ketone nachweisbar.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem photochemischen Verhalten der 10-Benzyl-octalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115. Analog zur spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten 1,3-Dimethoxymethyl-Verschiebung bei den 10-Dimethoxymethyloctalonen, gingen die 10-Benzyl-octalone 87, 87-d<sub>5</sub> und 115 auch spezifisch induzierte 1,3-Benzylverschiebungen unter Bildung von 88, 88-d<sub>5</sub> und 117 ein. Die Quantenausbeuten zeigten, dass die Reaktionen unabhängig von der Anfangskonzentration sowie Lösungsmittelpolarität sind. Innerhalb des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbereiches sind diese Reaktionen wellenlängenunabhängig, das heisst, dass entweder der äquilibrierte  $S_2$ -Zustand allein reaktiv ist, oder dass möglicherweise dieser Zustand auf dem Weg zu vibratorisch sehr hohen  $S_1$ -Niveaus oder zu einem  $T_3$ -Zustand durchlaufen wird. Die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Enons 87 ergab einzig das Doppelbindungs-isomere 91, während das Enon 115 unter gleichen Bedingungen unverändert blieb. Bei der Reaktion 87  $\rightarrow$  91 waren die Quantenausbeuten der Eduktabnahme sowie der Produktbildung sehr unterschiedlich und nahmen in der Reihenfolge: Benzol > Isooctan > t-Butylalkohol ab.

Zur Aufklärung der mechanistischen Fragen bei der Reaktionen 87→88 und 115→117 wurde erfolglos versucht, eine stereoselektive Monodeuterierung am Benzylkohlenstoff durchzuführen.

Eine stereoselektive Synthese der 10-Acetoxyphenylmethyl-1-methyloctalone (R\*)- und (S\*)-143 konnte hingegen erfolgreich durchgeführt werden. Die Bestrahlung der Diastereoisomeren (R\*) bzw. (S\*)-143 im  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich ergab aber keine wesentliche Veränderung der Ausgangsstoffe.

Die sensibilisierte Bestrahlung der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen 88 und 117 ergab als Photoprodukte der Oxadi-methan Umlagerung.

#### 4.1 RESUME

La première partie de ce travail traite du comportement photochimique des quelques diméthoxyméthyl-5-diènes-1,3 dans la série octalinique. Dans ce but les diènes 99, 100, 101 et 102 ont été préparés à partir des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées (54 et 59) correspondantes et finalement irradiés. L'irradiation montre que les diènes 99 a 102 se comportent très différemment des cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées respectives.

Le diène 99 en solution methanolique donne exclusivement l'isomère 103 qui correspond à une migration sigmatropique (1,5) d'un hydrogène. Le diène 100 en solution éthanolique donne uniquement deux dimères (105+106) tandis que les diènes 101 et 102 polymérisent. Par conséquent, on ne peut pas trouver de parallélisme entre les transformations photochimiques des diènes excités dans la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$  et le processus induit par excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cétones correspondantes.

La deuxième partie de ce travail étudie le comportement photochimique des benzyl-10-octalones 87, 87-d<sub>5</sub> et 115.

Si les diméthoxyméthyl-10-cyclohexénones subissent un réarrangement induit par excitation spécifique  $\pi \rightarrow \pi^*$ , les benzyl-10-octalones se réarrangent par migration benzylique (1,3), qui est aussi un processus induit par excitation spécifique  $\pi \rightarrow \pi^*$ , pour donner lieu à la formation des produits 88,88-d<sub>5</sub> et 117. Les rendements quantiques montrent que ces réactions sont indépendantes de la concentration initiale ainsi que de la polarité du solvant.

Ces réactions sont également indépendantes de la longueur d'onde choisie dans le domaine d'absorption  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ce qui veut dire que l'état en équilibre vibrationnel  $S_2$  pourrait bien être l'état réactif ou bien cet état servirait de passage pour aller à un état vibrationnel très élevé  $S_1$  ou encore à un état triplet  $T_3$ .

L'excitation dans la bande  $n \rightarrow \pi^*$  isomérisé la cétone  $\alpha, \beta$  insaturée 87 en cétone  $\beta, \gamma$  insaturée 91, tandis que la cétone 115, sous les mêmes conditions d'irradiation, reste inchangée. Les rendements quantiques de formation et de disparition de 91 et 87 respectivement sont très différents et diminuent en fonction du solvant dans l'ordre suivant: benzène > isooc-tane > alcool t-butylque.

Pour elucidier le mécanisme des réactions 87 88 et 115 117, la monodeutération stéréosélective au niveau du carbone benzylique dans la cétone 115 a été envisagée. Les expériences réalisées ont été pourtant sans succès. Tout de même, la synthèse stéréosélective de l'acetoxyphenylmethyl-10methyl-octalone-2 (R\*)- et (S\*)-143 a pu être réalisée avec succès. L'irradiation des diastéréoisomères (R\*)- et (S\*)-143 dans la bande d'excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$  montre que les produits de départ restent inchangés.

L'irradiation sensibilisée des cétones  $\beta, \gamma$  insaturées 88 et 117 donne lieu à la formation des cétones tricycliques 89 et 114 comme produits du réarrangement oxadi-pi-methane.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H.E. Zimmerman & G.T. Samuelson, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5307 (1969)
- (2) J.S. Swenton, R.M. Blankenship & R. Sanitra, J.Amer. Chem. Soc. 97, 4941 (1975).
- (3) Z. Goldschmidt & A.S. Kende, Tetrahedron Letters, 4642 (1971).
- (4) P.S. Mariano & J. Ko, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8670 (1973).
- (5) O.L. Chapman, T.A. Rettig, A.I. Dutton & F. Fitton, Tetrahedron Letters, 2049 (1963).
- (6) W.G. Dauben & W.A. Spitzer, J.Amer.Chem.Soc. 90, 802 (1968).
- (7) J. Gloor, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 54, 1864 (1971).
- (8) J. Gloor, G. Bernardinelli, R. Gerdil & K. Schaffner, Helv. 56, 2520 (1973).
- (9) J. Gloor & K. Schaffner, Helv. 57, 1815 (1974).
- (10) J. Gloor & K. Schaffner, J.Amer.Chem.Soc. 97, 4776 (1975).
- (11) P. de Mayo, Accounts Chem.Res. 9, 52 (1976).
- (12) A. Ohno, Y. Ohnishi & G. Tsuchihashi, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5038 (1969).
- (13) A. Couture, K. Ho, M. Hoshino, P. de Mayo, R. Suau & W.R. Ware, J.Amer.Chem.Soc. 98, 6218 (1976).
- (14) P. de Mayo & R. Suau, J.Amer.Chem.Soc. 96, 6807 (1974).
- (15) D.R. Kearns, G. Marsh & K. Schaffner, J.Chem.Phys. 49, 3316 (1968).
- (16) G. Marsh, D.R. Kearns & K. Schaffner, Helv. 51, 1890 (1968).
- (17) G. Marsh, D.R. Kearns & K. Schaffner, J.Amer.Chem.Soc. 93, 3129 (1971).
- (18) C.R. Jones & D.R. Kearns, J.Amer.Chem.Soc. 99, 344 (1977).
- (19) P. Margaretha & K. Schaffner, Helv. 55, 2884 (1973).
- (20) D. Belluš, D.R. Kearns & K. Schaffner, Helv. 52, 971 (1969).
- (21) K. Schaffner, Pure Appl.Chem.Suppl. I, 405 (1971).

- (22) W.H. Pirkle, S.G. Smith & G.F. Koser, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1580 (1969).
- (23) L.E. Friedrich & G.B. Schuster, J.Amer.Chem.Soc. 91, 7204 (1969).
- (24) B.R. von Wartburg, H.R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973).
- (25) J.A. Saboz, I. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 51, 1362 (1968).
- (26) A. Kumar Dey & H.R. Wolf, Helv. 61, 626 (1978).
- (27) H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J.J. Bonet, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 51, 1362 (1968).
- (28) F. Nobs, U. Burger & K. Schaffner, Helv. 60, 1607 (1977).
- (29) S. Kuwata & K. Schaffner, Helv. 52, 173 (1969).
- (30) R. Simonaitis & J.N. Pitts, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 91, 5038 (1969).
- (31) E.F. Ullman, Accounts Chem.Res. 1, 353 (1968).
- (32) E.F. Ullman & N. Baumann, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5892 (1970).
- (33) M. Karvaš, F. Marti, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 57, 1851 (1974).
- (34) J.J. Hurst & G.H. Whitham, J.Chem.Soc. 2864 (1960).
- (35) W.F. Erman, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3828 (1967).
- (36) D.I. Schuster & D. Widman, Tetrahedron Letters, 39, 3571 (1971).
- (37) G.N. Schatter & M. Pesaro, J.Org.Chem. 39, 2489 (1974).
- (38) R.L. Cargill, A.B. Sears, J. Boehm & M.R. Willcott, J.Amer.Chem.Soc. 95, 4346 (1973).
- (39) R.C. Cookson & D.C. Warell, J.Chem.Soc.(C) 1385 (1967).
- (40) M. Sharma, J.Amer.Chem.Soc. 97, 1153 (1975).
- (41) R.C. Cookson, J. Hudec & M. Sharma, Chem.Comm. 108, (1971).



- (42) F.C. Brown, R.C. Cookson & J. Hudec, *Tetrahedron*, 3955 (1968).
- (43) R.C. Cookson & J.E. Kemp, *Chem.Comm.* 385 (1971).
- (44) R.B. Woodward & R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie* (Verlag Chemie GmbH, 1970).
- (45) G. Büchi & I.M. Goldman, *J.Amer.Chem.Soc.* 79, 4741 (1957)  
L. Meinwald & R.A. Schneider, *J.Amer.Chem.Soc.* 87, 5218 (1965).
- (46) M. Schöllkopf, *Angew.Chem.* 71, 260 (1969).
- (47) A.C. Cope & K.E. Hoyle, *J.Amer.Chem.Soc.* 63, 733 (1941).
- (48) E.J. Corey, M. Ohno, R.B. Mitra & P.A. Vatakencherry, *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 478 (1964).
- (49) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz & R. Terrell, *J.Amer.Chem.Soc.* 85, 207 (1963).
- (50) J.A. Marshall & W.I. Fanta, *J.Org.Chem.* 29, 2501 (1964).
- (51) R.W. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler & W.M. Mc Lamore, *J.Amer.Chem.Soc.* 74, 4223 (1952).
- (52) G. Roussi & R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, 36, 1333 (1972).  
J. Pusset & R. Beugelmans, *Tetrahedron*, 32, 797 (1976).
- (53) R.K. Crossland & V.L. Servis, *J.Org.Chem.* 35, 319 (1970).
- (54) H.C. Brown, R. Bernheimer, C.J. Kim & S.E. Scheppe, *J.Amer.Chem.Soc.* 89, 370 (1967).
- (55) S. Krishnamurthy & H.C. Brown, *J.Org.Chem.* 41, 3066 (1976).
- (56) J. Ringold & S.K. Malhotra, *Tetrahedron Letters*, 669, (1962).  
J.C. Aumiller & J.A. Whittle *J.Org.Chem* 41, 2959 (1976).
- (57) B. Winter & K. Schaffner, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 2022 (1976).
- (58) H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* 29, 573 (1940).
- (59) J.I. Normant, *Bull.soc.chim.France.* 2455 (1967).
- (60) N. Ferry & F.J. Mc Quillin, *J.Chem.Soc* 103 (1962).  
A.S. Dreiding & A.J. Tomasewski, *J.Amer.Chem.Soc* 77, 411 (1955).
- (61) E. Baggiolini, H.P. Hamlow & K. Schaffner, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 4906 (1970).
- (62) M. Ratcliff & R. Rockhorst, *J.Org.Chem.* 35, 4000 (1970).
- (63) W. Amrein, J. Gloor & K. Schaffner, *Chimia* 28, 185 (1974).







